

Synthese von Block-Copolymer stabilisierten Palladiumnanopartikeln für die Katalyse von C-C Kupplungsreaktionen in Wasser

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl. Chem. Christoph Luy
aus
Dillenburg

Marburg an der Lahn 2013

**Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 16.08.2013
angenommen.**

**Erstgutachter: Prof. Dr. A. Greiner
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff
Tag der mündlichen Prüfung: 26.08.2013**

Hochschulkennziffer: 1180

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Zielsetzung und Konzept	3
3	Theoretische Grundlagen	6
3.1	Metallnanopartikel	6
3.2	Metallnanopartikel in Polymerhülle	9
3.3	Anwendungen von Polymer-Metallnanopartikel Hybrid-materialien	14
3.4	Palladium als Katalysator	14
3.4.1	Palladiumkatalysierte C-C Bindungsknüpfung	14
4	Ergebnisse und Diskussion	17
4.1	Polyethylenoxid- <i>b</i> -Polystyrol- <i>b</i> -Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymere	17
4.1.1	Initiatorsynthese	18
4.1.2	ATRP von Styrol mit Poly(ethylenoxid) Makroinitiator	23
4.1.3	ATRP von 4-Vinylpyridin mit Poly(ethylenoxid)- <i>b</i> -Polystyrol Makroinitiator	28
4.2	Endfunktionalisierte amphiphile Diblockcopolymere	32
4.2.1	Synthese von 3- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan	33
4.2.2	Lithiierung von 3- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan	35
4.2.3	Anionische Polymerisation von Styrol und Endfunktionalisierung mit Bipyridin	39
4.2.4	Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppe zur Herstellung von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol	45
4.2.5	Synthese von ATRP-Makroinitiator aus α -Hydroxy- ω -bipyridyl- polystyrol	50
4.2.6	ATRP von Hydroxyethylmethacrylat mit Bipyridyl end- funktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator	55
4.2.7	ATRP von Oligo(ethylenglycol)methacrylat mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator	57
4.3	Palladiumnanopartikel in Polymerhülle	65
4.3.1	Palladiumnanopartikel in Polyethylenoxid- <i>b</i> -Polystyrol- <i>b</i> -Poly-4- vinylpyridin-Triblocopolymerhülle	65
4.3.2	Palladiumnanopartikel in Poly(oligo(ethylenglycol)methacrylat)- <i>b</i> - Polystyrol-Bipy Hülle	68

4.4	Bestimmung der katalytischen Aktivität	75
4.4.1	Reduktion von Nitrophenol mit Hydrazin unter Katalyse mit Palladiumnanopartikeln	75
4.4.2	Palladiumnanopartikelkatalysierte Heck Reaktion von Iodobenzol und <i>tert</i> -Butylacrylat in Wasser	80
5	Zusammenfassung	82
5.1	Summary	85
6	Ausblick	88
7	Experimenteller Teil	89
7.1	Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel	89
7.2	Charakterisierungsmethoden	92
7.3	Arbeitsvorschriften	95
7.3.1	Darstellung von PEO-PS-P4VP Triblockcopolymer	95
7.3.1.1	Darstellung vom PEO Makroinitiator für die ATRP	95
7.3.1.2	ATRP von Styrol mit PEO-Makroinitiator zu Bromendfunktionalisiertem PEO-PS-Diblockcopolymer	96
7.3.1.3	ATRP vom 4-Vinylpyridin mit Bromendfunktionalisiertem PEO-PS-Diblockcopolymer	98
7.3.2	Darstellung von Bipyridyl endfunktionalisierten amphiphilen Diblockcopolymeren	99
7.3.2.1	Schützen der OH-Gruppe von 3-Chlor-1-propanol mit TBDMS-Cl ..	99
7.3.2.2	Lithiierung von TBDMS-geschütztem 3-Chlor-1-propanol	100
7.3.2.3	Anionische Polymerisation von Styrol mit TBDMS-geschütztem 3- Lithium-1-propanol und Endfunktionalisierung mit Bipyridin	101
7.3.2.4	Abspalten der TBDMS-Schutzgruppe von geschütztem α -Hydroxy- ω -Bipyridylpolystyrol	103
7.3.2.5	Darstellung von Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator (Bipy-PS) für die ATRP	104
7.3.2.6	ATRP von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator	106
7.3.2.7	ATRP von Oligo(ethylenglycol)methacrylat (OEGMA) mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator	107
7.3.3	Darstellung von Palladiumnanopartikeln	110

7.3.3.1	Darstellung von Palladiumnanopartikeln in PEO-PS-P4VP Triblockcopolymerhülle	110
7.3.3.2	Darstellung von Palladiumnanopartikeln in Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol-Poly(hydroxyethylmethacrylat) Diblockcopolymer	111
7.3.3.3	Darstellung von Palladiumnanopartikeln in Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol-Poly(oligo(ethylenglycol)- methacrylat) Diblockcopolymer.....	113
7.4	Palladiumkatalyse	115
7.4.1	Überprüfung der katalytischen Aktivität von Palladiumnanopartikeln anhand der Nitrophenolreduktion mit Hydrazin	115
7.4.2	Palladiumnanopartikelkatalysierte Heck Reaktion von Iodobenzol und <i>tert</i> -Butylacrylat in Wasser.....	117
8	Literaturverzeichnis	118
9	Danksagung.....	121

Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	Protonenkernelnresonanzspektroskopie
Äq.	Äquivalent
ATRP	radikalische Atomtransferpolymerisation
Bipy	Bipyridin
bzw.	Beziehungsweise
D	Polydispersität
Da	Dalton
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
d. Th.	der theoretischen Ausbeute
FID	Flammenionisationsdetektor
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HV	Hochvakuum
IR	infraroter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
MHz	Megahertz
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
NMR	magnetische Kernresonanz
MPEG	Methoxypolyethylenglycol
min.	Minuten
mol%	Molprozent
OEGMA	Oligo(ethylenglycol)methacrylat
P4VP	Poly-4-vinylpyridin
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
PEO	Poly(ethylenoxid)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PHEMA	Poly(hydroxyethylmethacrylat)
PLED	polymere Leuchtdiode
PMDETA	Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
POEGMA	Poly(oligo(ethylenglycol)methacrylat)

ppm	part per million
PS	Polystyrol
RI	Brechungsindex
R.T.	Raumtemperatur
SDV	Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk
T _{5%}	Temperatur bei der in der thermogravimetrischen Analyse 5% der Masse des Analyten abgebaut wurden.
TBAF	Tetra-n-butylamoniumfluorid
TBDMS	Tertbutyldimethylsilyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T _G	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
u.a.	unter anderem
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums

1 Einleitung und Motivation

Die Polymerchemie spielt in der modernen Chemie eine bedeutende Rolle und der Einsatz von Polymeren hat unseren Alltag nachhaltig geprägt. Die Produktion von Kunststoffen steigt weltweit stetig an. Lag die Weltjahresproduktion 1930 noch bei 10.000 Tonnen Kunststoff, stieg sie bis 1949 bereits auf 1 Million Tonnen an. Im Jahr 2008 wurden dann weltweit 280 Millionen Tonnen produziert.^{[1],[2]}

Durch kontinuierliche Weiterentwicklung ist es möglich, immer neue Einsatzgebiete für Polymere zu erschließen. Dazu ist es notwendig, die Eigenschaften der Polymere zu verbessern und neue Eigenschaften zu implementieren.

In den letzten Jahrzehnten hat bei der Entwicklung neuer Materialien die Nanotechnologie zunehmend an Bedeutung gewonnen, dabei reicht deren Ursprung bis weit in die Vergangenheit zurück. So waren bereits in der Antike die Römer in der Lage, Gold-Nanopartikel herzustellen und zum Einfärben von Glas zu verwenden.^[3] Dabei verfügten sie jedoch über keine genaue Kenntnis über die Beschaffenheit des Materials.

Diese Technik wurde im Mittelalter von Johannes Kunckel und Andreas Cassius wieder aufgegriffen und u.a. zum Färben von Kirchenfenstern mit dem sogenannten Cassius'schen Goldpurpur verwendet.^{[4],[5]}

Im Jahr 1857 beschrieb Faraday die Bildung von Goldpurpur durch die Reduktion von Goldsäure mit Phosphor,^{[6],[7]} was wahrscheinlich die erste wissenschaftliche Veröffentlichung über Nanopartikel darstellt.

Bedingt durch ihre Größe zeigen Nanopartikel in vielen Bereichen Eigenschaften, die stark von denen makroskopischer Materialien abweichen.^[8] Bei immer kleiner werdenden Strukturen spielen die Oberflächeneigenschaften der Materialien im Vergleich zu den Volumeneigenschaften eine immer größere Rolle, wobei der Bereich um 100 nm dabei einen Grenzbereich darstellt. Die chemische Reaktivität steigt, und aufgrund quantenmechanischer Effekte gehen Nanopartikel Wechselwirkungen mit elektromagnetischer Strahlung ein, die zu außergewöhnlichen elektrischen und optischen Eigenschaften führen.

So kann, wie zum Beispiel beim Cassius'schen Goldpurpur, eine intensive Färbung bei Nanostrukturen beobachtet werden oder - wie im Falle von Quantenpunkten aus

Halbleiter-Nanopartikeln - ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Farbe bestehen.^[9]

Ein Beispiel für den Einsatz von Nanotechnologie im Alltag ist die Ausnutzung des Lotuseffektes. Dieser Effekt beruht darauf, dass nanostrukturierte Oberflächen oft zur Ausbildung großer Kontaktwinkel neigen, beispielsweise im Kontakt mit Wasser. Dieser Effekt kann in der Natur zum Beispiel bei der Lotuspflanze beobachtet werden und wird inzwischen bei der Herstellung von schmutzabweisenden Oberflächenbeschichtungen ausgenutzt.^{[10],[11]}

In der Industrie kommen Nanopartikel unter anderem als Rieselhilfe und zum Erniedrigen der Viskosität von Dispersionen oder Schmelzen zum Einsatz. So kann zum Beispiel die Viskosität einer Polypropylenschmelze durch die Zugabe einer kleinen Menge an Siliziumdioxid Nanopartikel drastisch gesenkt werden.^[12] Dabei wird ausgenutzt dass sich die Polymerketten an der Oberfläche der Partikel anlagern und auf diese Weise leichter aneinander vorbei gleiten können.

Weitere Einsatzgebiete für Nanotechnologie finden sich in der Medizin wo beispielsweise funktionalisierte Goldnanopartikel in Schwangerschaftstests Anwendung finden.^[13] Noch in der Entwicklung befinden sich Anwendungen von Nanopartikeln in der Krebstherapie, wo sie zur gezielten Zerstörung von Tumorgewebe durch lokale Hitzeentwicklung (Hyperthermie) eingesetzt werden sollen.^{[14],[15]}

Auch im Bereich der Optik findet man nanotechnologische Anwendungen. So könnten neben kratzfesten Beschichtungen für Linsen^[16] auch hochbrechende Linsen aus Polymer-Metalloxidnanopartikel Hybridmaterialien hergestellt werden.^[17]

Eine der wichtigsten Anwendungen für Nanopartikel findet sich jedoch in der Katalyse, da sich aufgrund des hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen eine hohe chemische Reaktivität ergibt.

Neben Einsatzbereichen in der Wasseraufbereitung^[18] können Nanopartikel auch in der chemischen Synthese, beispielsweise pharmazeutischer Wirkstoffe eingesetzt werden.

Ein Schwerpunkt in der aktuellen Forschung an Nanomaterialien liegt in der Entwicklung von Hybridmaterialien aus Polymeren und Nanopartikeln.^[19] Durch die Verbindung dieser Materialien können deren Eigenschaften kombiniert und neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Deshalb ist es von großem Interesse die Kombinationsmöglichkeiten dieser Materialklassen genauer zu untersuchen.

2 Zielsetzung und Konzept

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Nanocomposit-Materialien aus Polymeren und Palladium sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Dazu sollen Palladiumnanopartikel hergestellt und mit Hilfe von Polymeren mit koordinierenden Gruppen stabilisiert werden. Im Zuge dessen werden neuartige Polymere mit koordinierenden Endgruppen synthetisiert, die zur Stabilisierung der erhaltenen Nanopartikel dienen und gezielt deren chemische und physikalische Eigenschaften beeinflussen.

Es sollen Nanopartikel entwickelt werden, die chemische Reaktionen in Wasser katalysieren können. Dafür ist es notwendig wasserdispergierbare Partikel zu erhalten. Um dies zu erreichen, erscheint es sinnvoll micellare Strukturen zu bilden, welche eine gute Stabilität der Partikel in Dispersion gewährleisten können.

Um dies zu erreichen werden Polymere hergestellt, die amphiphile Eigenschaften aufweisen und funktionelle Gruppen enthalten, die aufgrund ihrer koordinierenden Eigenschaften an die Oberfläche von Metallnanopartikeln koordinieren können, um diese zu stabilisieren.

Zur Nanopartikelsynthese werden die erhaltenen Polymere bei der *in situ* Reduktion von Palladiumsalz zu elementarem Palladium eingesetzt, um die entstehenden Nanopartikel zu stabilisieren und eine Aggregation der Partikel zu verhindern.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der Synthese und Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln

Die dabei erzeugten Nanopartikel sind durch eine amphiphile Polymerdoppelhülle gekennzeichnet, die in ihrem Inneren hydrophob und in ihrer äußeren Hülle hydrophil ist (siehe Abbildung 1).

Die hergestellten Polymere sollen durch geeignete Analyseverfahren auf ihre Eigenschaften wie z.B. thermische Stabilität, Phasenumwandlungstemperaturen, Molekulargewichtsverteilungen und kolloidale Eigenschaften in wässrigen Dispersionen untersucht werden.

Die so hergestellten Nanopartikel sollen auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Dabei steht im Besonderen die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Partikel im Vordergrund. Als Modellreaktionen zur Bestimmung der katalytischen Aktivität kommen zum Beispiel Reaktionen aus dem Bereich der katalytischen Reduktion und der C-C Knüpfungsreaktionen in Betracht.

Zur Herstellung der Polymere finden zwei verschiedene Konzepte Anwendung.

Im ersten Syntheseweg soll ein Triblockcopolymer hergestellt werden. Dazu wird von einem kurzkettigen, hydrophilen Polymer ausgegangen, das einseitig endfunktionalisiert vorliegt. Im ersten Schritt wird die reaktive Endgruppe so modifiziert, dass sie als Initiator für eine Polymerisation dienen kann. Im zweiten Schritt kann dann die Polymerisation des hydrophoben Polymerblocks erfolgen. Wenn eine Polymerisationsart gewählt wird, bei der eine initiierfähige Endgruppe erhalten wird, kann im dritten Schritt dann schließlich direkt die Polymerisation eines dritten Polymerblocks erfolgen, dessen Repetiereinheit funktionelle Gruppen beinhaltet, welche zur Koordination an eine Metalloberfläche geeignet sind.

Vorteil dieses Synthesewegs ist, dass die zugrunde liegenden Synthesekonzepte bereits gut erforscht sind^[20] und relativ einfach auf das vorliegende System übertragen werden können.

Da aber auf diese Weise hergestellte Polymere über einen Polymerblock an die Nanopartikel koordinieren, der einer gewissen Molekulargewichtsverteilung unterworfen ist, unterscheidet sich die Stärke der Koordinationsfähigkeit von Polymerkette zu Polymerkette. Um zu einer definierteren Funktionalität zu gelangen wird deshalb auf ein zweites Synthesekonzept zurückgegriffen.

Im zweiten Synthesekonzept soll ein amphiphiles Diblockcopolymer mit koordinierender Endfunktionalität hergestellt werden. Dabei wird in den ersten Syntheseschritten ein bifunktionaler Initiator hergestellt, bei dem eine Funktionalität geschützt vorliegt. Dieser kann dann zur Initiierung der Polymerisation des hydrophoben Polymerblocks eingesetzt werden. Durch Zugabe eines Reagenz nach Beendigung der Polymerisation wird dann eine koordinierende Endfunktionalität eingeführt. Der noch an einem Ende geschützte Initiator stellt nun die eine Endfunktionalität der Polymerkette dar und kann nach Entschützen und Umfunktionalisieren als Initiator für die Polymerisation des zweiten, hydrophilen Polymerblocks verwendet werden.

Die Innovation dieses Konzeptes besteht in der Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln mit einer amphiphilen Doppelhülle aus Polymeren, die über eine koordinierende Endfunktionalität an die Oberfläche der Metallpartikel angebunden werden. Im Vergleich mit bereits zuvor veröffentlichten Arbeiten an Palladiumnanopartikeln mit hydrophiler oder hydrophober Hülle bietet dieses Konzept einige Vorteile: So sollten bei Katalysereaktionen hydrophobe Materialien im wässrigen Medium umgesetzt werden können. Dabei führen die Polymere aufgrund ihres amphiphilen Charakters zu einer homogenen Durchmischung des Reaktionsansatzes. Außerdem führt die innere, hydrophobe Hülle die Edukte zu den katalytisch aktiven Palladiumnanopartikeln hin. Weiterhin ist es denkbar dass derartige Partikel gegenüber den Edukten eine Selektivität bezüglich der Polarität zeigen. Wie in den vorangegangenen Synthesekonzepten beschrieben, ist es zur Erzeugung solcher Partikel notwendig, neuartige amphiphile Diblockcopolymere mit koordinierenden Gruppen am hydrophoben Ende herzustellen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Metallnanopartikel

In der Forschung sind bereits eine Vielzahl verschiedener Nanopartikel aus verschiedenen Materialien wie Polymeren, Nichtmetallen, Halbmetallen und Metallen bekannt. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich dabei vorwiegend auf Metallnanopartikel. Palladiumnanopartikel sind dabei aufgrund ihrer guten katalytischen Eigenschaften von besonderem Interesse.

Bei der Synthese von Nanopartikeln lassen sich im wesentlichen zwei Ansätze unterscheiden: Der „Top-Down“- und der „Bottom-Up“-Ansatz.

Bei „Top-Down“-Verfahren wird von einem makroskopischen Bulkmaterial ausgegangen, welches durch Zerkleinern zu Nanopartikeln umgesetzt wird. Dabei handelt es sich in der Regel um physikalische Verfahren wie zum Beispiel das mechanische Zerkleinern in einer Kugelmühle oder Laserablation.^[21]

Bei diesen Verfahren ist eine genaue Größenkontrolle schwierig und es werden in der Regel Partikel mit einer breiten Größenverteilung erhalten. Außerdem sind in der Regel auf diese Weise keine sehr kleinen Nanopartikel zugänglich. Es werden selten Partikel kleiner 50 nm erhalten.

„Bottom-Up“-Verfahren beruhen dagegen auf dem Konzept, kleine Bausteine, wie Atome oder Precursormoleküle, zu Nanopartikeln umzusetzen.^[22] Dabei steht eine große Bandbreite an Methoden zur Verfügung, wie zum Beispiel die Gasphasenabscheidung, Spraypyrolyse und die thermochemische Zersetzung von metallorganischen Vorläufermolekülen.

Chemische Verfahren zur Herstellung von Metallnanopartikeln beruhen meist auf der Reduktion von Metallsalzen oder der Zersetzung von Vorläufermolekülen zu Metallatomen und anschließender Aggregation der Atome. Die so erhaltenen Nanopartikel zeigen in der Regel eine schmale Größenverteilung, und es sind sehr kleine Partikel im einstelligen Nanometerbereich zugänglich.^[23]

Um Metallnanopartikel zu erhalten, ist es entscheidend, dass diese durch Reagenzien stabilisiert werden, da diese ihre große Oberflächenenergie zu verringern suchen und dadurch dazu tendieren zu großen Partikeln zu agglomerieren

und aggregieren. Um dies zu verhindern, müssen Stabilisatoren eingesetzt werden die an die Oberfläche der Partikel koordinieren und so aufgrund von sterischer Abschirmung verhindern, dass die Oberflächen verschiedener Metallpartikel miteinander in Berührung kommen.

Ein bekanntes Beispiel dafür ist eine Methode zur Herstellung von Goldnanopartikeln die bereits 1951 von Turkevich beschrieben wurde.^[24] Dabei wird Tetrachlorgoldsäure durch Natriumcitrat reduziert. Man erhält Goldnanopartikel im unteren zweistelligen Nanometerbereich mit einer engen Größenverteilung. Das eingesetzte Natriumcitrat dient dabei nicht nur als Reduktionsmittel sondern gleichzeitig auch als Stabilisator. Auch Thiole werden häufig zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln eingesetzt, da diese mit vielen Metallen eine starke koordinative Bindung eingehen.^[25]

Generell sind vor allem schwefel-, sauerstoff-, stickstoff- oder phosphorhaltige funktionelle Gruppen zur Koordination an Metallnanopartikel geeignet. Dementsprechend sind weitere bekannte Stabilisatoren Amine,^[26] Pyridine,^[27] Phosphine,^[28] Alkohole^[29] und Carbonsäuren^[30]. Dabei müssen die Stabilisatoren auf das jeweilige Metall, auf eingesetzte Verfahren sowie die angestrebte Größe und die Morphologie der Partikel abgestimmt werden.

Aufgrund ihrer geringen Größe unterscheiden sich die Eigenschaften von Metallnanopartikeln zum Teil drastisch von den entsprechenden Metall-Bulkmaterialien. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt von Metallnanopartikeln oft deutlich unter dem von Metallen in makroskopischer Form.^[31]

Eine Eigenschaft von Metallnanopartikeln aus ferromagnetischem oder ferrimagnetischem Material ist der Superparamagnetismus. Dieser Effekt beruht darauf, dass ein hinreichend kleiner Partikel nur aus einem einzigen Weiss'schen Bezirk besteht, dessen Größe durch die Abmessungen des Partikels begrenzt ist. Da die Umpolungsenergie eines Weiss'schen Bezirks proportional zu dessen Größe ist, kann diese somit über die Partikelgröße gesteuert werden. Bei sehr kleinen Partikeln ist die Umpolungsenergie so gering, dass die thermische Energie aus der Umgebung eine dauerhafte Magnetisierung der Partikel verhindert.^[32]

Von besonderem Interesse sind häufig die elektronischen Eigenschaften der Partikel. So können Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Größe Plasmonenresonanz zeigen.

In einem Metall werden durch elektromagnetische Strahlung bestimmter Frequenzen die Elektronen zur Oszillation angeregt. Dabei schwingen die negativ geladenen Elektronen um die positiv geladenen Kerne. Betrachtet man nun ausreichend kleine Metallnanopartikel, so schwingt die gesamte Elektronenwolke des Partikels um das Kristallgitter, was zur Ausbildung einer Absorptionsbande führt.

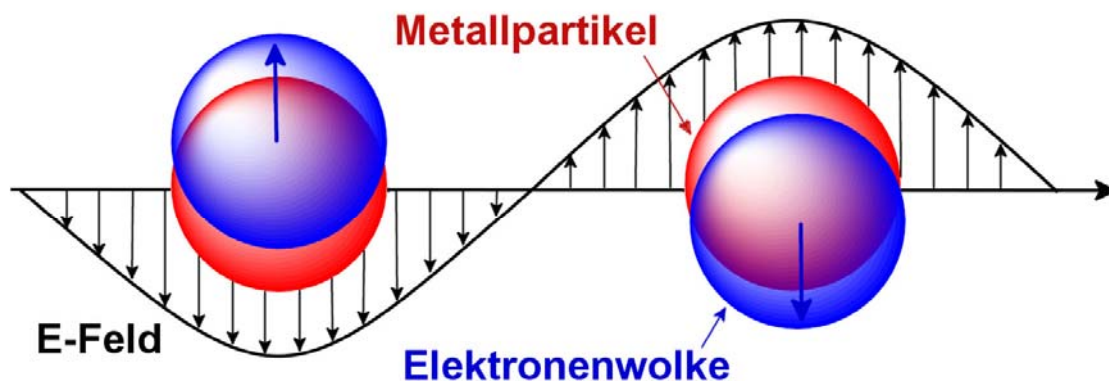


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Plasmonenresonanzschwingung^[33]

Wenn die Anregungsfrequenz im Bereich des sichtbaren Lichts liegt, kann eine intensive Färbung beobachtet werden. Gold-, Silber- und Kupfer-Nanopartikel zeigen ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich. Auch Palladiumnanopartikel weisen Plasmonenresonanz auf, deren Resonanzfrequenz von der Partikelgröße abhängig ist. Palladiumnanopartikel unter 10 nm sind durch ein Absorptionsmaximum im UV-Bereich bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm gekennzeichnet, während größere Partikel im Bereich des sichtbaren Lichts angeregt werden.^[34]

Neben der Partikelgröße hängt die Lage der Absorptionsbande noch von weiteren Faktoren ab: So spielen auch die Form der Partikel sowie die Art der Ligandenhülle und des umgebenden Mediums eine Rolle.^[8]

Aufgrund der Plasmonenresonanz finden Metallnanopartikel Anwendung in der Analytik. So ist es beispielsweise möglich durch die Plasmonenwechselwirkung eine große Verstärkung von Ramanabsorption zu erreichen. Dieser Effekt findet bei der „surface enhanced raman spectroscopy“ Anwendung.^[35] Die Empfindlichkeit der

Messung kann dabei so stark gesteigert werden, dass es bereits gelungen ist, einzelne Moleküle nachzuweisen.^[36]

Die optischen Eigenschaften von Nanopartikeln finden zudem Anwendung in der Biosensorik, wo sie als hocheffiziente Fluoreszenzquencher oder Fluoreszenzverstärker dienen können.^[37]

Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche besitzen Metallnanopartikel interessante katalytische Eigenschaften. Außerdem zeigen sie viele Defektstellen im Kristallgitter an ihrer Oberfläche. Die Atome an diesen Defektstellen haben keine abgesättigte Valenz, wodurch noch freie Orbitale vorliegen, die mit Molekülen in der Umgebung in Wechselwirkung treten können, was ebenfalls zu einer erhöhten katalytischen Aktivität führt.

Palladiumnanopartikel beispielsweise zeigen eine sehr viel höhere katalytische Aktivität als makroskopisches Palladium Metall. So kann durch Einsatz von Nanopartikeln die benötigte Katalysatormenge deutlich verringert werden, was insbesondere bei den teuren und in nur sehr begrenzter Menge zur Verfügung stehenden Edelmetallen von großem wirtschaftlichem Interesse ist.

3.2 Metallnanopartikel in Polymerhülle

Polymerummantelte Nanopartikel vereinen die Eigenschaften der Nanopartikel mit denen des eingesetzten Polymeren. So können die interessanten Eigenschaften der Nanopartikel, wie Lichtabsorption oder gute katalytische Eigenschaften, mit den chemischen Eigenschaften und der guten Verarbeitbarkeit von Polymeren kombiniert werden.^[38] Das Polymer wird dabei über koordinierende funktionelle Gruppen an die Oberfläche des Nanopartikels gebunden. Dabei sollte die entsprechende funktionelle Gruppe eine stabile Bindung mit dem Metall aufbauen. Solche funktionellen Gruppen enthalten, wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, in der Regel Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff oder Phosphor, welche an die Metalloberfläche koordinieren können.

Die Koordination der Polymere kann dabei auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen, je nachdem wo die funktionellen Gruppen im Polymer vorliegen. Die

Partikel können dabei entweder von der gesamten Hauptkette des Polymeren^[39], bei Blockcopolymeren von einem Polymerblock^[27] oder bei endfunktionalisierten Polymeren über die Endgruppe koordiniert werden^[38].

Bei der Hauptkettenkoordination entstehen Partikel, die von wenigen Polymerketten kompakt umschlossen sind, während bei der Endgruppenkoordination nur die Kettenenden auf der Partikeloberfläche gebunden sind und die Polymerketten von der Oberfläche nach außen abstehen. Blockcopolymer stabilisierte Nanopartikel stellen eine Art Mischform aus beidem dar.

Polymerstabilisierte Nanopartikel durch Hauptkettenkoordination

Geeignete Polymere für die Synthese hauptkettenkoordinierter Metallnanopartikel sind Polymere mit koordinationsfähigen Heteroatomen in der Repetiereinheit, die in der Regel käuflich zu erwerben sind. Beispiele sind Polyvinylalkohol^[40], Polyvinylpyrrolidon^[39], Polyvinylpyridin^[41] oder Poly-*N*-Isopropylacrylamid^[42].

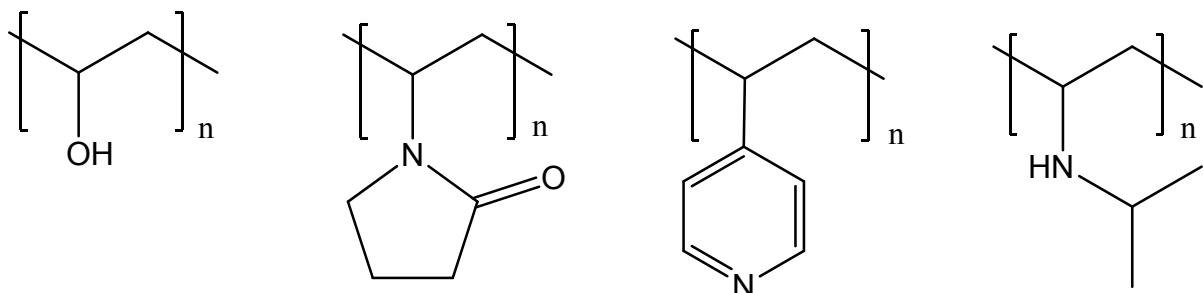


Abbildung 3: Beispiele für Polymere die zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln dienen können

Hauptkettenkoordinierte Nanopartikel können auf verschiedene Weise hergestellt werden. Im einfachsten Fall werden die Partikel durch *in situ* Reduktion eines Metallsalzes in einer Polymerlösung hergestellt.^[39] Alternativ können die Partikel auch zunächst durch kleine Liganden stabilisiert werden, die dann durch Zugabe des Polymeren verdrängt werden.^[42] Dies geschieht in der Regel, da es sich bei dem Polymeren um einen vielzähligen Liganden handelt, der entsprechend besser an die Oberfläche bindet als ein entsprechender kleiner Ligand. Trotzdem ist es möglich, dass kleine Liganden nicht vollständig verdrängt werden und zum Teil auf der Oberfläche der Partikel verbleiben.

Bei beiden Synthesewegen kann es zu einer Aggregation der Partikel aufgrund von Quervernetzungen und Verschlaufungen kommen. Dies ist vor allem bei hohen Molekulargewichten der Polymere oder hohen Konzentrationen an Partikeln und Polymeren zu erwarten.

Blockcopolymer stabilisierte Nanopartikel

Zur Stabilisierung von Nanopartikeln mit Blockcopolymeren werden Polymere verwendet, die aus einem Polymerblock mit koordinierender Repetiereinheit und mindestens einem Polymerblock ohne diese koordinierenden Eigenschaften bestehen. Ein Vorteil dieser Systeme ist, dass über den zweiten, nichtkoordinierenden Polymerblock die Eigenschaften der Partikel in Bezug auf ihre chemische Umgebung hin eingestellt werden können. So können die Dispergiereigenschaften der Partikel angepasst werden um z.B. die Dispergierbarkeit in einem bestimmten Lösungsmittel zu gewährleisten. Bei der Herstellung von Polymer-Nanopartikel-Hybridmaterialien können auf diese Weise Partikel synthetisiert werden, die in einer gewünschten Polymermatrix dispergiert werden können. Dazu wird für den nichtkoordinierenden Polymerblock ein Polymer gewählt, das mit dem Matrixpolymer einen kompatiblen Blend ergibt.

Ein Beispiel für ein Blockcopolymer zur Metallnanopartikelstabilisierung ist Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin), welches zur Stabilisierung von Gold-^[43] und Palladiumnanopartikeln^[27] eingesetzt werden kann. Dieses Blockcopolymer kann durch anionische Polymerisation von zunächst Styrol, dann 4-Vinylpyridin erhalten werden.

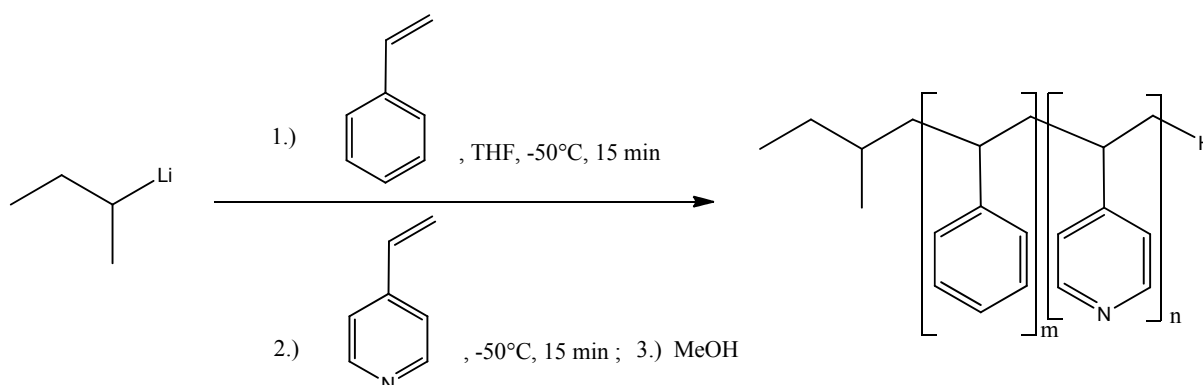


Abbildung 4: Synthese von Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin) durch anionische Polymerisation

Um Palladiumnanopartikel herzustellen, welche mit diesem Blockcopolymer stabilisiert sind, wird in einer Polymerlösung in einem unpolaren Lösemittel Palladiumacetat mit Superhydrid® reduziert. Dabei bildet das Blockcopolymer in dem unpolaren Lösemittel Micellen, die im Inneren den polaren 4-Vinylpyridinblock aufweisen. Eine schematische Darstellung der Partikelsynthese ist in Abbildung 5 gezeigt.

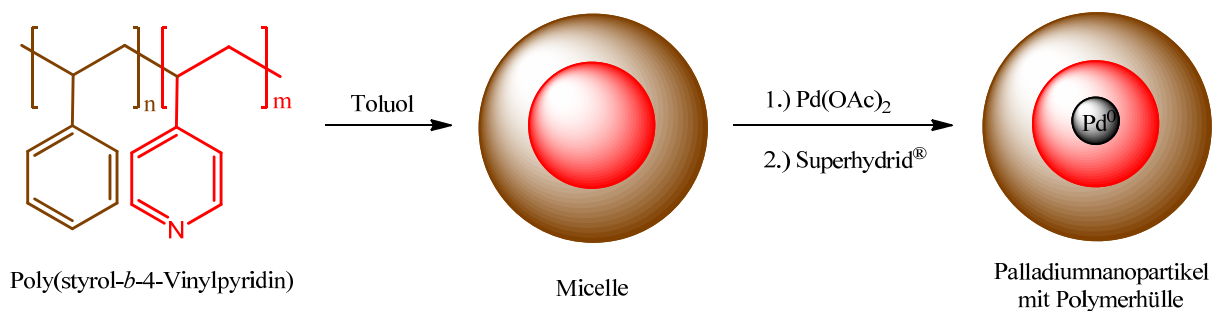


Abbildung 5: Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln in Blockcopolymermicellen

Das gelöste Palladiumacetat reichert sich im Inneren der Micellen an, wo es anschließend vom Superhydrid® reduziert wird. Die erhaltenen Palladiumnanopartikel vernetzen dann die Polymermicellen, sodass Polymernanopartikel mit einer Kern-Hülle Struktur mit eingeschlossenen Palladiumnanopartikeln entstehen.^[27]

Polymerstabilisierte Nanopartikel durch Endgruppenkoordination

Zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln können auch endfunktionalisierte Polymere dienen. Dabei zeigt die Endgruppe eine hohe Affinität zur Metalloberfläche, die sie zur Koordination an die Partikel befähigt.

Auch hierbei kommen funktionelle Gruppen mit Heteroatomen wie Schwefel oder Stickstoff zum Einsatz. Da in diesem Fall lediglich die Endgruppe an die Partikel koordiniert, werden zum Teil mehrzählige Liganden verwendet um eine ausreichend starke Koordination zu gewährleisten.

Eine Möglichkeit zur Endfunktionalisierung von Polymeren ist die Durchführung einer anionischen Polymerisation mit anschließendem kontrolliertem Kettenabbruch durch ein geeignetes Abbruchreagenz.

Ein Beispiel für eine solche Endfunktionalisierung ist die anionische Polymerisation von Styrol mit anschließender Zugabe von Ethylensulfid.^[38]

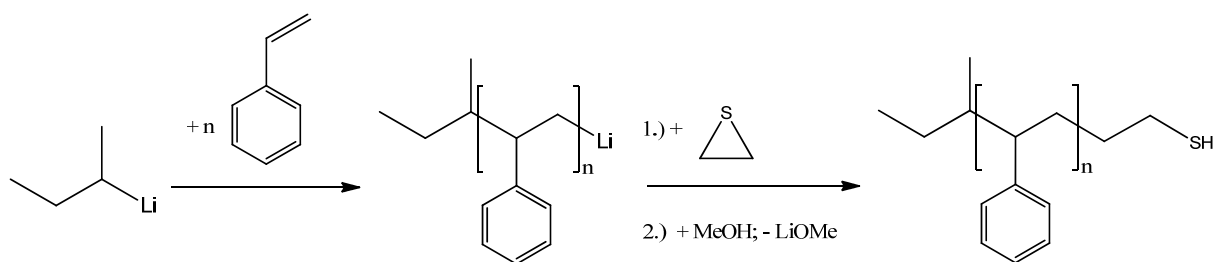


Abbildung 6: Schema der anionischen Polymerisation von Styrol und Endfunktionalisierung mit Ethylensulfid

Das so hergestellte, Thiol endfunktionalisierte Polymer kann beispielsweise zur Stabilisierung von Silbernanopartikeln^[38] verwendet werden.

Ein weiteres Beispiel für Polymer Endfunktionalisierung ist die direkte nukleophile Addition von Bipyridin an Polystyryllithium nach der anionischen Polymerisation von Styrol.^[44]

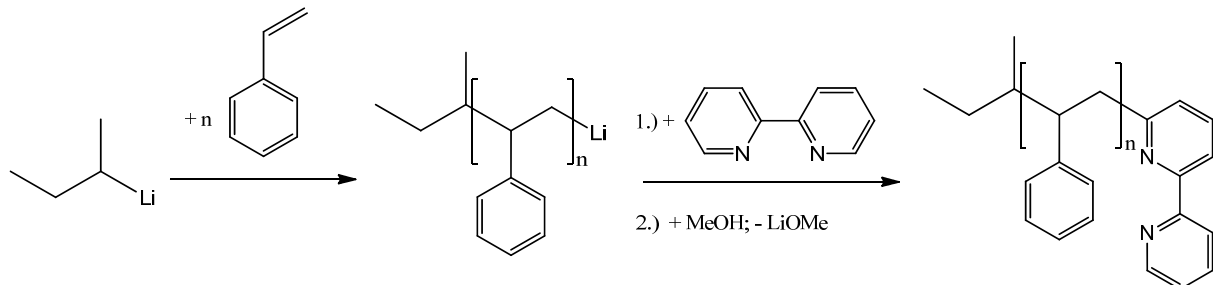


Abbildung 7: Schema der anionischen Polymerisation von Styrol und Endfunktionalisierung mit Bipyridin

Das so erhaltene Polymer kann für die Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln verwendet werden.^[45]

3.3 Anwendungen von Polymer-Metallnanopartikel Hybridmaterialien

Für Polymer-Metallnanopartikel-Hybridmaterialien finden sich eine Reihe von Anwendungen.

Ein Beispiel ist die Herstellung von Polymer-Leuchtdioden (Polymer-Lightemitting-Diodes, PLEDs). Bei diesen Leuchtdioden ist die Langzeitstabilität oft ein Problem, insbesondere bei PLEDs die im blauen Spektralbereich leuchten. Die Lebensdauer der Dioden wird dabei durch Photooxidation verringert. Bei Poly (9,9'-dioctylfluoren), einem Polymer das blaue Elektrolumineszenz aufweist, konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von geringen Mengen an Goldnanopartikeln zu einer drastischen Verringerung der Photooxidation und damit zu einer erhöhten Langzeitstabilität führt.^[46]

Silbernanopartikel in Polymermatrix zeigen antibakterielle Aktivität und könnten in antibakteriellen Oberflächenbeschichtungen Anwendung finden.^{[38], [47]}

Von besonderem Interesse ist der Einsatz von Polymer-Metallnanopartikel-Hybriden als Katalysatoren. So konnten blockcopolymer-stabilisierte Palladiumnanopartikel bereits erfolgreich für die Katalyse von Heck-Reaktionen eingesetzt werden.^[27]

3.4 Palladium als Katalysator

Eine der Hauptanwendungsgebiete von Palladium ist die chemische Katalyse. So findet zum Beispiel Palladium, aufgebracht auf einen keramischen Träger, Anwendung in Entgiftungskatalysatoren für Autoabgase oder als fein verteiltes Palladium in der Wasserstoffperoxidsynthese.^[48]

Auch in der organischen Synthese spielt Palladium eine wichtige Rolle. Hier dienen Palladium Katalysatoren der Knüpfung von C-C-Bindungen.^[49]

3.4.1 Palladiumkatalysierte C-C Bindungsknüpfung

Palladiumkatalysierte C-C-Bindungsknüpfungen spielen in der modernen organischen Chemie eine wichtige Rolle. Die Verleihung des Nobelpreises für

Chemie im Jahre 2010 an R. F. Heck, E. Negishi und A. Suzuki für die Entwicklung Palladium katalysierter Kreuzkupplungen unterstreicht deren Bedeutung.

Palladiumkatalysatoren erlauben es unter relativ milden Bedingungen C-C-Verknüpfungen aufzubauen, sind tolerant gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen und zeigen in der Regel nur eine geringe Toxizität. Zudem ist Palladium preiswerter als andere katalytisch aktive Edelmetalle wie Platin, Rhodium oder Iridium. Palladium-Katalysatoren ermöglichen auf diese Weise die einfache Synthese komplexer Moleküle und erweitern damit die Möglichkeiten in der organischen Synthese enorm.

Die Grundlagen für diese Reaktionen wurden in den 1970er Jahren geschaffen. Die erste Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion war 1972 die Kumada-Kupplung.^[49] Dabei können Grignard Verbindungen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden umgesetzt werden. Durch die Verwendung von Grignard Reagenzien ist die Bandbreite an möglichen Edukten jedoch eingeschränkt.

Weitere wichtige Palladium katalysierte Kupplungsreaktionen sind die Suzuki-Reaktion,^[50] bei der Organoborverbindungen mit Alkenyl-, Alkinyll- oder Arylhalogeniden umgesetzt werden, die Stille Kupplung,^[51] bei der C-C-Bindungen zwischen Stannanen und Halogeniden geknüpft werden, und die Sonogashira-Reaktion^[52] zur Kupplung von endständigen Alkinen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden.

Eine der wichtigsten Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung ist die Heck-Reaktion. Diese unabhängig von Mizuroki und Heck entdeckte Reaktion ermöglicht es ein vinylisches H-Atom durch eine Vinyl-, Aryl- oder Benzylgruppe zu ersetzen.^{[53],[54]}

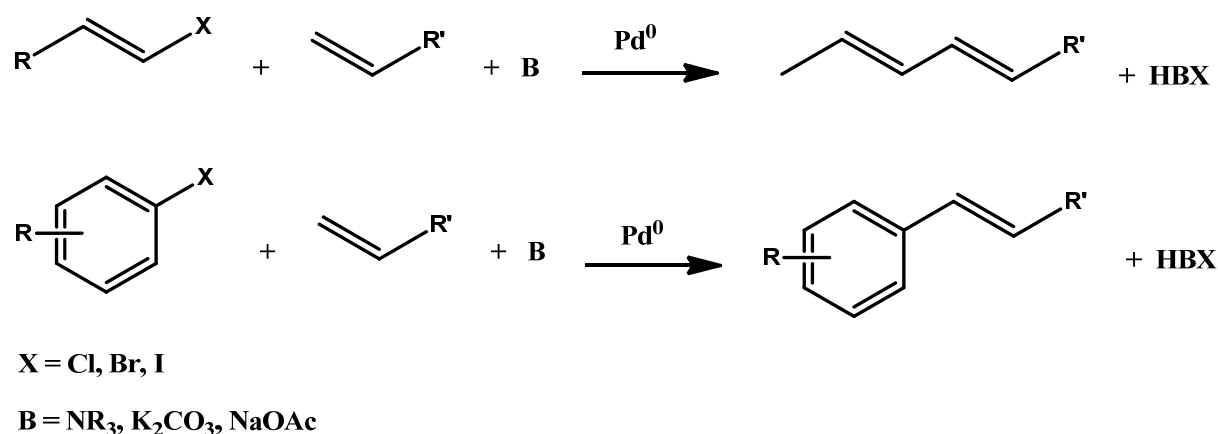


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Heck-Reaktion

Seit der Entwicklung der Palladium katalysierten Kreuzkupplungen beschäftigen sich Wissenschaftler auf der ganzen Welt mit der Entwicklung immer besserer und effizienterer Palladium-Katalysatoren.

Im Wesentlichen unterscheidet man zwischen homogenen und heterogenen Katalysatorsystemen. Im Falle der homogenen Reaktionsführung liegt der Katalysator, in der Regel ein Metallkomplex, in der gleichen Phase wie die Edukte, meist in Lösung, vor. Bei der heterogenen Reaktionsführung liegen dagegen Katalysator und Edukte in unterschiedlichen Phasen vor, wobei die Reaktion meist an einer Metalloberfläche stattfindet. Ein Beispiel für einen heterogenen Katalysator ist fein verteiltes Palladium auf Aktivkohle.

Homogene Katalysatoren zeigen häufig höhere Umsatzzahlen und können unter milderen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden, haben jedoch gegenüber den heterogenen Katalysatoren den wesentlichen Nachteil, dass sie nicht oder nur sehr aufwändig zurück gewonnen und wiederverwendet werden können. Kolloidal lösliche Nanopartikelsysteme werden dagegen oft als „semiheterogene“ Katalysatorsysteme bezeichnet und könnten die Vorteile der hohen Aktivität und Selektivität von Homogenkatalysatoren mit der Stabilität und Wiederverwendbarkeit von Heterogenkatalysatoren vereinen.^[55]

In der Regel werden Palladium katalysierte Kupplungsreaktionen in organischen Lösemitteln durchgeführt. Aufgrund zahlreicher Vorteile ist es jedoch in vielen Fällen die Substitution dieser Lösemittel durch Wasser gewünscht. So ist Wasser, im Gegensatz zu vielen anderen Lösemitteln, ungiftig, unbrennbar, besitzt eine hohe Wärmekapazität und ist sehr preisgünstig verfügbar. Deswegen gibt es in zunehmendem Maße Bestrebungen palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen in wässrigem Medium durchzuführen.^[56]

So wurden beispielsweise Heck-Reaktionen unter Katalyse mit kolloidal verteiltem Palladium in Wasser durchgeführt. Dabei zeigte sich dass Palladiumkolloide in micellarer Umgebung zu höheren Umsätzen führten, wobei die eingesetzten Katalysatoren jedoch nicht recycelt wurden.^[57]

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt chronologisch und beginnt beim ersten Schritt zur Herstellung von katalytisch aktiven, polymergeschützten Palladiumnanopartikeln, der Synthese und Charakterisierung der Hüllpolymere, die zur Stabilisierung der Palladiumnanopartikel verwendet werden.

Es gibt verschiedene Konzepte zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln mit Polymeren. Diese wurden bereits bei den theoretischen Grundlagen diskutiert.

Zwei dieser Konzepte kommen in dieser Arbeit zur Anwendung: Zum einen Stabilisierung über Blockcopolymere mit einem koordinierenden Polymerblock, zum anderen Stabilisierung mit endfunktionalisierten Polymeren, die eine koordinationsfähige Endgruppe tragen.

Dabei wird zunächst auf die Herstellung und Charakterisierung der Polymere eingegangen. Anschließend wird die Synthese und Untersuchung der Palladiumnanopartikel betrachtet und schließlich werden die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Palladiumnanopartikel in Polymerhülle diskutiert.

4.1 Polyethylenoxid-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymere

Die Synthese der Polyethylenoxid-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin (PEO-*b*-PS-*b*-P4VP) Triblock-copolymere wurde mit Hilfe der radikalischen Atomtransferpolymerisation (ATRP) durchgeführt. Diese kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode erlaubt es, Polymere mit definiertem Molekulargewicht herzustellen. Dabei ist es möglich eine enge Molekulargewichtsverteilung und definierte Endgruppen zu erhalten. Die Blocklängen der Polymere können dabei eingestellt und so deren amphiphilen und koordinierenden Eigenschaften variiert werden.

4.1.1 Initiatorsynthese

Der hydrophile Poly(ethylenoxid)-Block wird dabei über den Initiator in das Blockcopolymer eingeführt. Typische Initiatoren für die radikalische Atomtransferpolymerisation sind Alkylhalogenide. Im Prinzip kann jedes Alkylchlorid, -bromid oder -iodid, welches eine aktivierende Gruppe am α -Kohlenstoffatom besitzt, als Initiator eingesetzt werden. Beispiele für aktivierende Gruppen sind Aryl-, Allyl- oder Carbonylgruppen. Wichtig ist dabei, dass das Halogenatom schnell und selektiv zwischen der wachsenden Kette und dem Übergangsmetallkomplex-Katalysator austauschen kann. Häufig werden α -Haloisobutyrate als Initiatoren für die ATRP eingesetzt.

Für die Blockcopolymersynthese wurde im ersten Schritt ein Makroinitiator hergestellt. Dazu wurde durch anionische Polymerisation hergestelltes Poly(ethylenoxid) verwendet, welches an den beiden Kettenenden unterschiedliche Funktionalitäten trägt. Während an einem Kettenende eine Methoxyendfunktionalität vorliegt, besitzt das Polymer am anderen Ende eine Hydroxyendgruppe. Diese endständige OH-Gruppe wurde mit 2-Bromisobutyrylbromid in Toluol bei Raumtemperatur verestert. Dabei wurde Triethylamin als Base zum Neutralisieren des entstehenden Bromwasserstoffs verwendet. Zur Aufarbeitung wurde das entstehende Triethylammoniumbromid abgetrennt, die Lösung nach einengen aus kaltem Diethylether ausgefällt und der erhaltene Niederschlag abgetrennt und getrocknet.

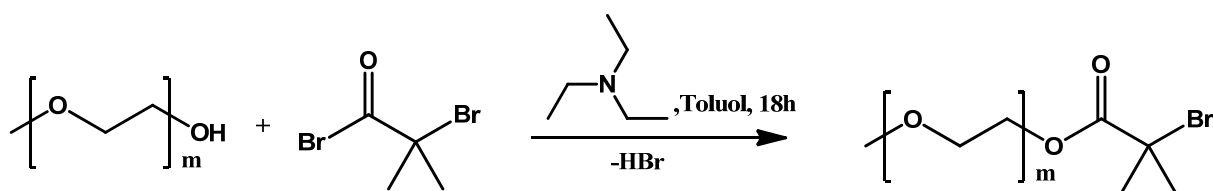


Abbildung 9: Synthese von PEO-Makroinitiator für die ATRP

Der Makroinitiator wurde in zwei verschiedenen Kettenlängen hergestellt. Dazu wurde Methoxypolyethylenoxid mit Molekulargewichten von 2000 g/mol (CL100902) und 5000 g/mol (CL100903) verwendet.

Die erhaltenen Makroinitiatoren wurden anschließend mittels Kernresonanzspektroskopie, Gelpermeationschromatographie und Thermogravimetrie untersucht.

Abbildung 10 zeigt das ^1H -NMR Spektrum von α -Methoxy- ω -(2-Bromisobutyryloxy)-poly(ethylenoxid). Exemplarisch wird das Spektrum des Makroinitiators mit einer Poly(ethylenoxid) Kette mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol gezeigt.

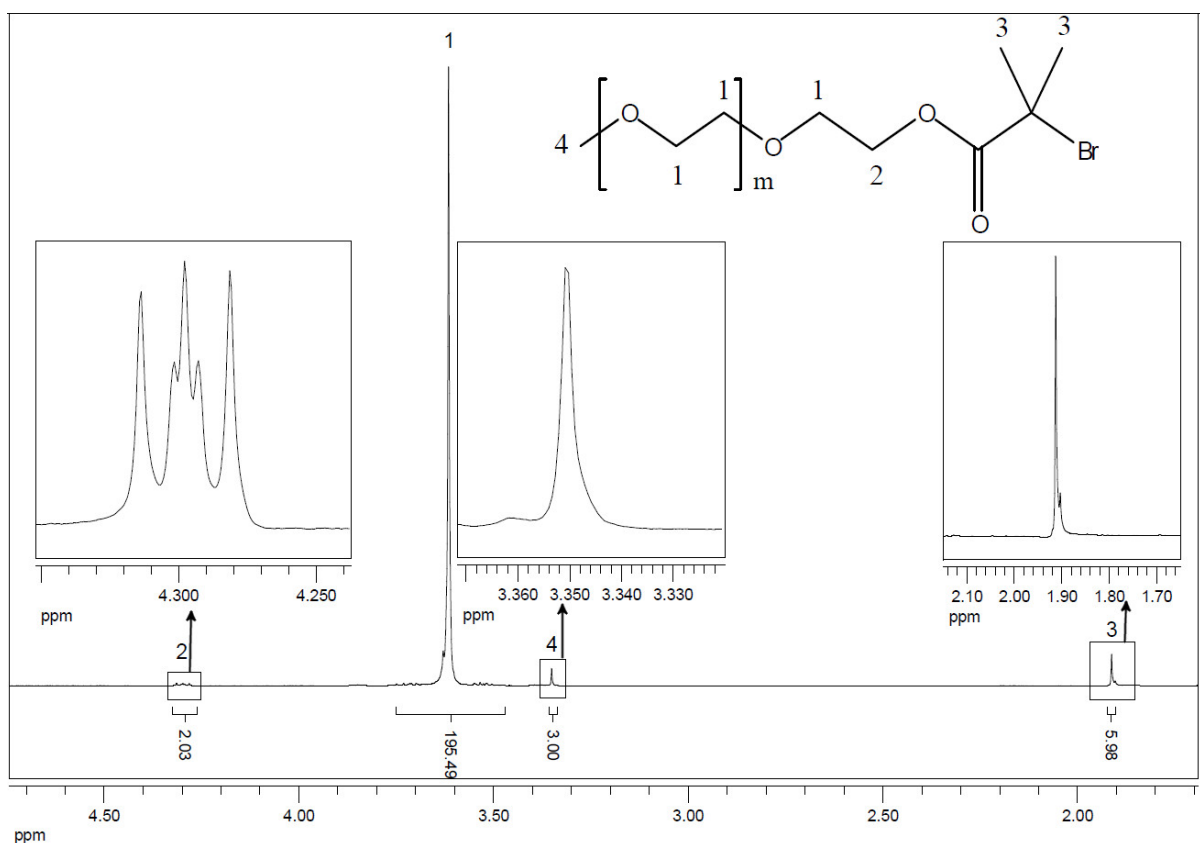


Abbildung 10: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Poly(ethylenoxid)-Makroinitiator für die ATRP (CL100902)

Das Signal bei einer Verschiebung 3,36 ppm entspricht dabei den 3 Protonen der Methoxyendgruppe, während das Signal bei 1,92 ppm von den 6 Protonen der beiden CH_3 -Gruppen der neu eingeführten 2-Bromisobutyryloxy Endfunktionalität erzeugt wird. Durch einen Vergleich der Integrale beider Signale kann eine Aussage über den Grad der Funktionalisierung getroffen werden. Das Ergebnis ist ein Endgruppenverhältnis von 1:0.996. Es zeigt dass, im Rahmen der Messungenauigkeit von einer quantitativen Funktionalisierung ausgegangen werden kann.

Das Signal der Protonen der CH₂-Gruppen Repetiereinheit findet sich bei 3,62 ppm, und bei 4,30 ppm ist das Signal der CH₂-Gruppe in Nachbarschaft der neu eingeführten Endgruppe zu sehen.

Mit Hilfe des Kernresonanzspektrums kann auch das mittlere Molekulargewicht der Makroinitiatoren berechnet werden. Dazu werden die Integrale der Endgruppen mit denen der Repetiereinheit verglichen und so die mittlere Anzahl der Repetiereinheiten bestimmt.

Für PEO-Makroini 2K (CL100902) errechnet sich die durchschnittliche Anzahl der Repetiereinheiten wie folgt:

$$\frac{195,49 + 2,03}{4} = 49,38.$$

Das mittlere Molekulargewicht M_n (NMR) errechnet sich aus den Molmassen der Repetiereinheit und der Endgruppen folgendermaßen:

$$49,38 \cdot 44,03 \text{ g/mol} + 15,03 \text{ g/mol} + 165,99 \text{ g/mol} \approx 2355 \text{ g/mol}$$

Nach gleicher Rechnung erhält man für PEO-Makroini 5K (CL100903) ein Molekulargewicht von 6210 g/mol.

Die Molekulargewichtsverteilungen der Makroinitiatoren wurden mittels GPC bestimmt. Als Eluent wurde Chloroform gewählt und aus dem Elugramm die Molekulargewichtsverteilungen relativ zu einer PMMA-Kalibration berechnet.

Die erhaltenen Gelpermeationschromatogramme der Makroinitiatoren zeigen schmale, monomodale Molekulargewichtsverteilungen. Diese entsprechen weitgehend denen der eingesetzten Poly(ethylenoxide). Somit kann davon ausgegangen werden, dass bei der Reaktion kein Kettenabbau durch Nebenreaktionen stattgefunden hat.

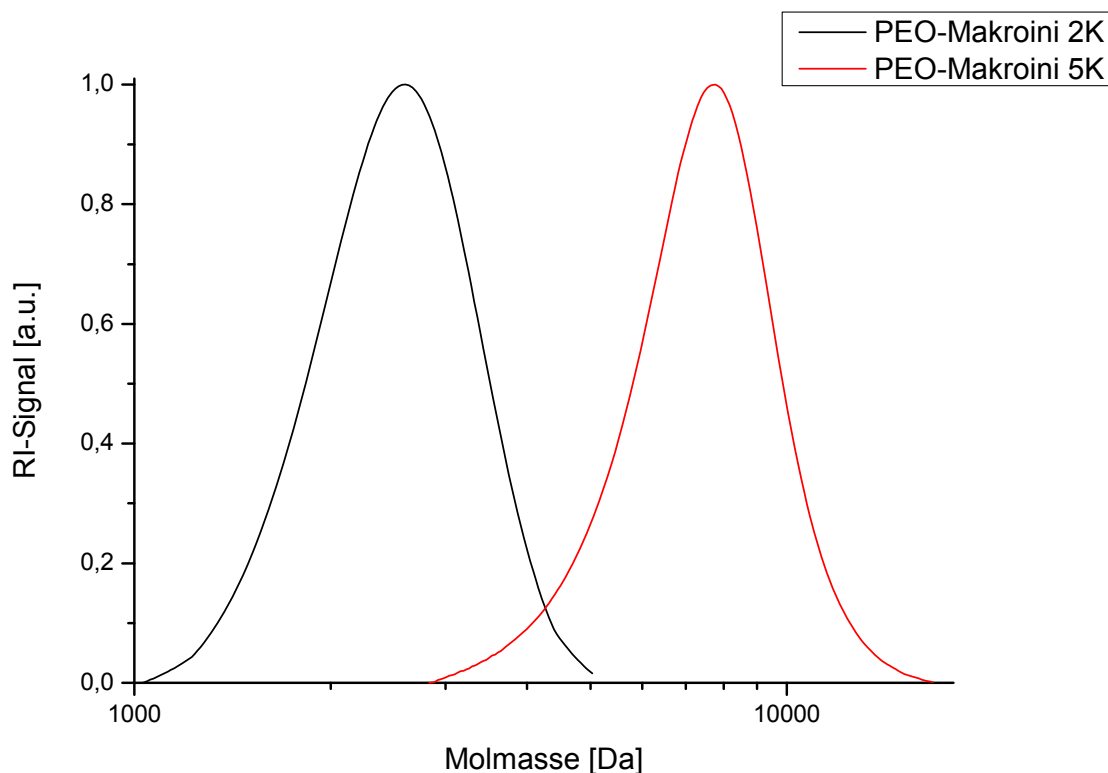


Abbildung 11: Molekulargewichtsverteilungen von Poly(ethylenoxid) Makroinitiatoren (CHCl_3 -GPC, PMMA Kalibration)

Die ermittelten Werte für das Zahlenmittel der Molekulargewichte (M_n GPC) betragen 2370 Da für PEO-Makroini 2K (CL100902) und 7090 Da für PEO-Makroini 5K (CL100903). Der Wert für PEO-Makroini 2K stimmt gut mit dem durch Kernresonanzspektroskopie ermittelten Wert überein, für PEO-Makroini 5K wurde hingegen ein höherer Wert ermittelt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Werte mittels einer Kalibration relativ zu PMMA-Standards errechnet wurden, da keine Poly(ethylenoxid)-Standards zur Kalibration zur Verfügung standen.

Die erhaltenen Polydispersitäten lagen mit 1,08 für PEO-Makroini 2K und 1,07 für PEO-Makroini 5K im erwarteten Rahmen und sind typisch für kurzkettinge Polymere, die durch anionische Polymerisation hergestellt wurden.

Versuch	Molekulargewicht via NMR	Molekulargewicht via GPC	Polydispersität (GPC)
CL100902	2355 g/mol	2370 Da	1,08
CL100903	6210 g/mol	7090 Da	1,07

Tabelle 1: Ermittelte Molekulargewichte von PEO-Makroinitiatoren

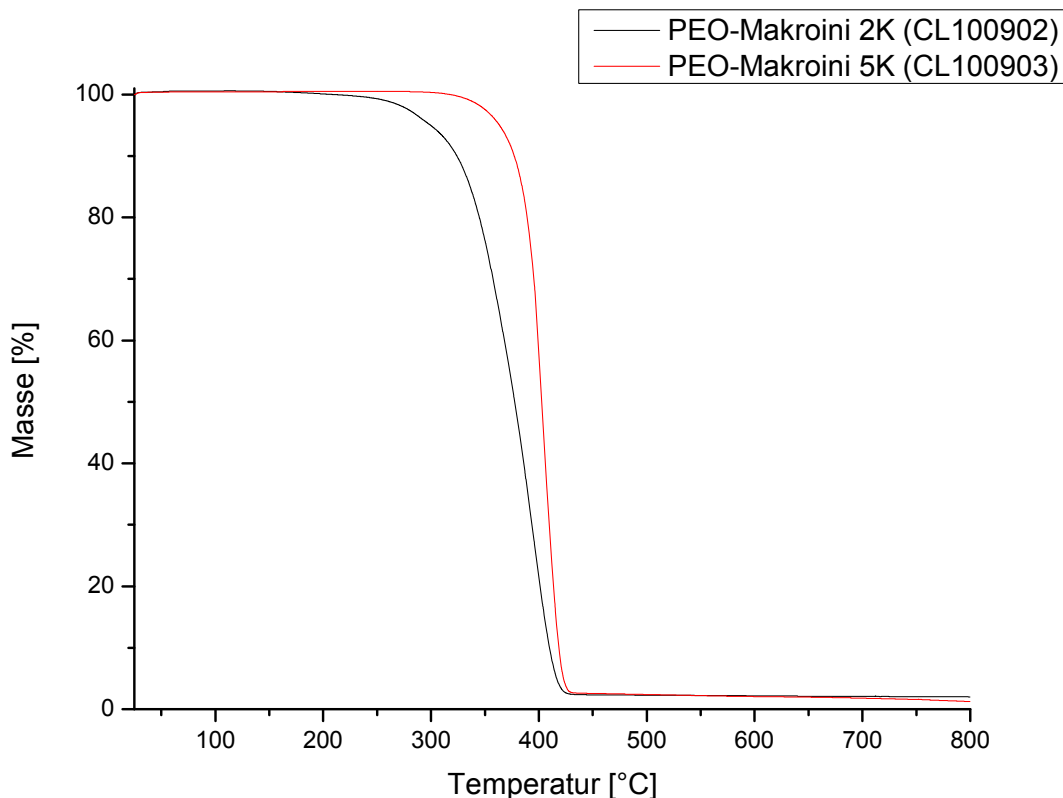


Abbildung 12: Thermogramme von Poly(ethylenoxid) Makroinitiatoren
(25-800 °C; 10 °C/min)

Die thermische Stabilität der Makroinitiatoren wurde mittels Thermogravimetrischer Analyse bestimmt. Dabei wurde der thermische Abbau im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min betrachtet. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abbildung 12 dargestellt.

Wie erwartet zeigt der Makroinitiator mit dem niedrigeren Molekulargewicht eine etwas niedrigere Abbautemperatur als der Initiator mit dem höheren Molekulargewicht. Als Referenz für die thermische Stabilität wird die Temperatur gewählt, bei der 5% des Polymeren thermisch abgebaut wurden ($T_{5\%}$). Diese Temperatur liegt bei 300 °C für PEO-Makroini 2K (CL100902) und bei 340 °C für PEO-Makroini 5K (CL100903).

Versuch	5% Abbau ($T_{5\%}$)
CL100902	300°C
CL100903	340°C

Tabelle 2: 5% Abbau von PEO-Makroinitiatoren

4.1.2 ATRP von Styrol mit Poly(ethylenoxid) Makroinitiator

Das erhaltene α -Methoxy- ω -(2-Bromisobutyroxy)-Poly(ethylenoxid) mit einem Molekulargewicht von ungefähr 2350 g/mol wurde als Makroinitiator für die kupferkatalysierte Polymerisation von Styrol eingesetzt, um ein Poly(ethylenoxid)-Polystyrol Diblockcopolymer zu erhalten. Der Kupferkatalysator wurde *in situ* aus Kupfer(I)bromid und 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) erhalten. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt. Als Lösemittel wurde Anisol verwendet. Kontrolliert radikalische Polymerisationen unter ähnlichen Bedingungen mit Kupfer(I)halogeniden, Aminliganden und α -Bromisobutyrat wurden u. a. bereits von Matyjaszewski *et al.* beschrieben.^{[58],[59]}

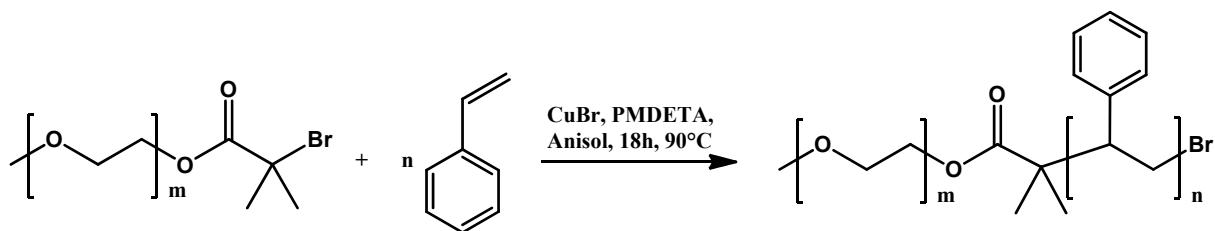


Abbildung 13: ATRP von Styrol mit PEO-Makroinitiator

Der generelle Mechanismus der ATRP, wie ihn Matyjaszewski beschrieben hat,^[58] wurde auf das vorliegende System übertragen und ist in Abbildung 14 dargestellt.

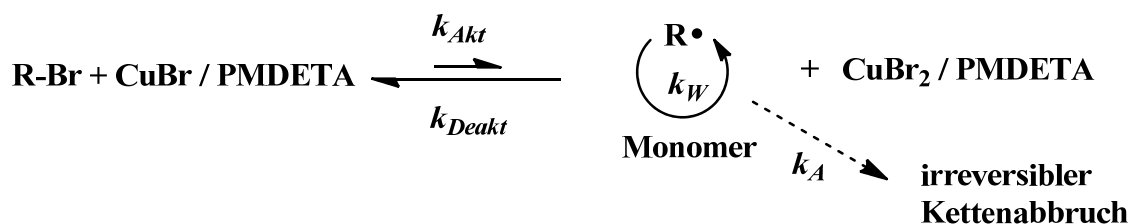


Abbildung 14: Darstellung des Reaktionsschemas der kupferkatalysierten ATRP mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{Akt} (Aktivierung), k_{Deakt} (Deaktivierung), k_W (Kettenwachstum) und k_A (Kettenabbruch). R-Br bezeichnet die schlafende und R• die aktive Spezies.

Bei der Polymerisation wurde ein Polymer mit definierter Endgruppe und niedrigem Molekulargewicht ($M_n < 5000$) angestrebt.

Der theoretische Polymerisationsgrad kann dabei folgendermaßen berechnet werden^[58]:

$$P_n = \frac{[Monomer]_0}{[Initiator]_0} \times Umsatz$$

$[Monomer]_0$ = Monomenge zu Beginn der Polymerisation

$[Initiator]_0$ = Initiatormenge zu Beginn der Polymerisation

Da die Zahl der gleichzeitig wachsenden Ketten einer lebenden Polymerisation durch die Initiatormenge gegeben ist, ergibt sich aus der Gleichung, dass um niedrige Molekulargewichte zu erhalten, während der Polymerisation viele wachsende Ketten nebeneinander vorliegen müssen. Damit Übertragungsreaktionen soweit zurückgedrängt werden, dass sie vernachlässigt werden können, muss die Konzentration an aktiven Ketten klein sein. Dies wird erreicht, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung (k_{Deakt}) hinreichend groß ist gegenüber der Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung (k_{Akt}).

Bei in der Literatur beschriebenen, kupferkatalysierten Polymerisationen wird in der Regel ein Verhältnis von Katalysator zu Initiator von 1:1 verwendet.^[60] Dieses Verhältnis kam auch bei der vorliegenden Reaktion zum Einsatz.

Auch das Verhältnis von wachsenden Ketten zu Monomer bestimmt die Häufigkeit von Abbruchreaktionen. Ein großes Verhältnis von wachsenden Ketten zu Monomer begünstigt unerwünschte Abbruchreaktionen. Da das Monomer im Verlauf der Polymerisation verbraucht wird, steigt dieses Verhältnis kontinuierlich während der Reaktion an. Um den Einfluss Abbruchreaktionen zu begrenzen, wird daher die Reaktion bereits bei relativ geringen Umsätzen abgebrochen, so dass die Funktionalität der Kettenenden erhalten bleibt.

In Anschluss an die Polymerisation wurde das erhaltene Polymer aus Pentan gefällt und in THF wieder aufgenommen, um das hochsiedende Anisol abzutrennen.

Der Katalysator wurde durch Säulenchromatographie abgetrennt. Dazu wurde die Polymerlösung über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid Pulver filtriert. Die nun farblose Lösung konnte dann aus kaltem Pentan gefällt werden.

Das erhaltene Diblockcopolymer wurde mit ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Vergleichen der Signalintegrale der Repetiereinheiten der beiden Polymerblöcke kann daraus das mittlere Blocklängenverhältnis bestimmt werden.

Ebenfalls klar zu erkennen sind die Signale der Methoxyendgruppe und der beiden Methylgruppen des Linkers. Mit Hilfe der Integrale dieser Signale kann die durchschnittliche Anzahl an Repetiereinheiten der Polymerblöcke und damit auch das Molekulargewicht sowie der Umsatz berechnet werden.

Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 15 dargestellt

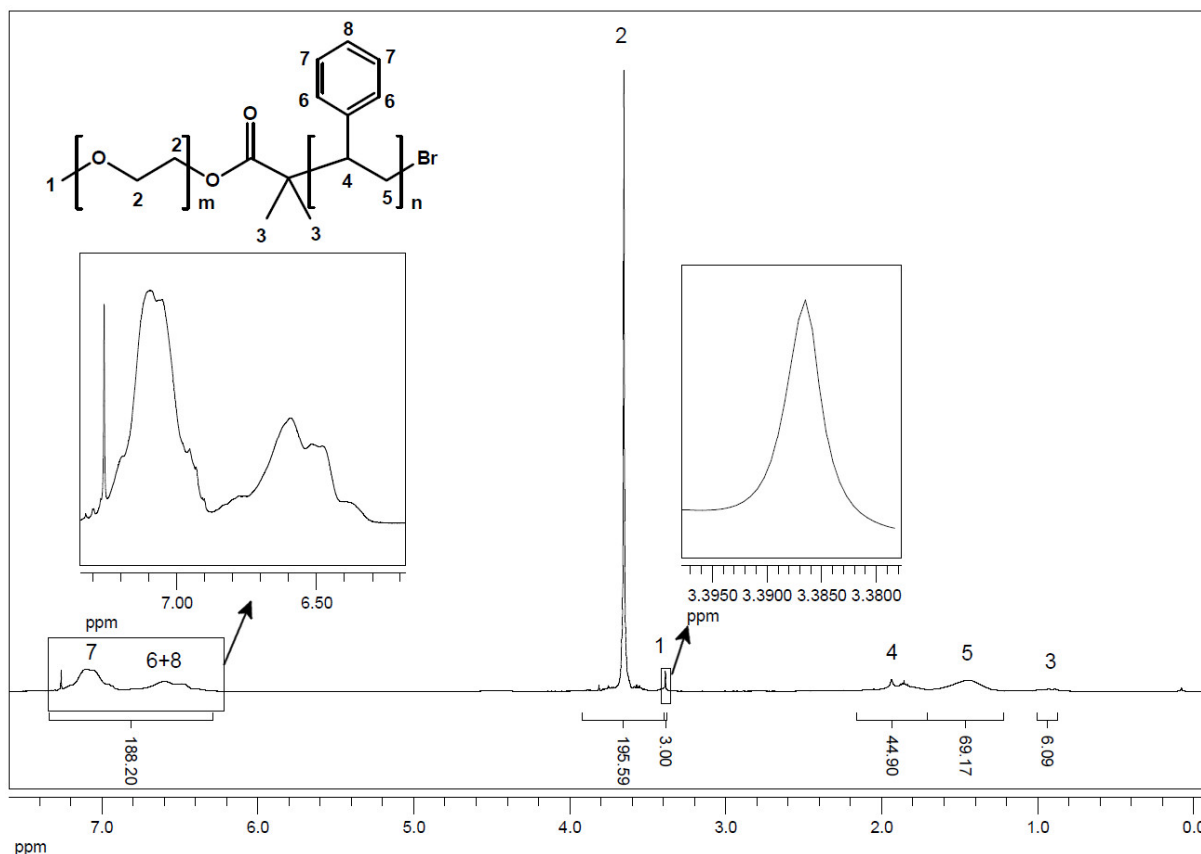


Abbildung 15: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol Diblockcopolymer (CL101012)

Die Vergrößerungen im Spektrum zeigen die Signale der aromatischen Protonen der Polystyrol Repetiereinheit und der Methoxyendgruppe, die zur Berechnung der Blocklänge des eingeführten Polystyrolblocks herangezogen wurden.

Die mittlere Anzahl an Repetiereinheiten ergibt sich indem man das Resonanzsignal der aromatischen Protonen durch die Anzahl der aromatischen Protonen je Repetiereinheit teilt zu $\frac{188,2}{5} = 37,64$ Repetiereinheiten.

Das molare Blocklängenverhältnis lässt sich aus der mittleren Anzahl der Repetiereinheiten von Poly(ethylenoxid) und Polystyrol bestimmen:

$$\text{PEO:PS} = 49,38:37,64 = 1:0,76$$

Das mittlere Molekulargewicht M_n (NMR) errechnet sich als die Summe der Repetiereinheiten der beiden Polymerblöcke, der Endgruppen und des Linkers zu

$$15,03 \text{ g/mol} + 49,38 \cdot 44,03 \text{ g/mol} + 86,09 \text{ g/mol} + 37,64 \cdot 104,15 \text{ g/mol} + 79,9 \text{ g/mol} \\ \approx 6275 \text{ g/mol}$$

Dies entspricht einem Umsatz von 37% des eingesetzten Styrols.

Die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Blockcopolymeren wurde mittels GPC bestimmt. Als Eluent wurde Chloroform gewählt, und aus dem Elugramm die Molekulargewichtsverteilungen relativ zu einer PMMA-Kalibration berechnet.

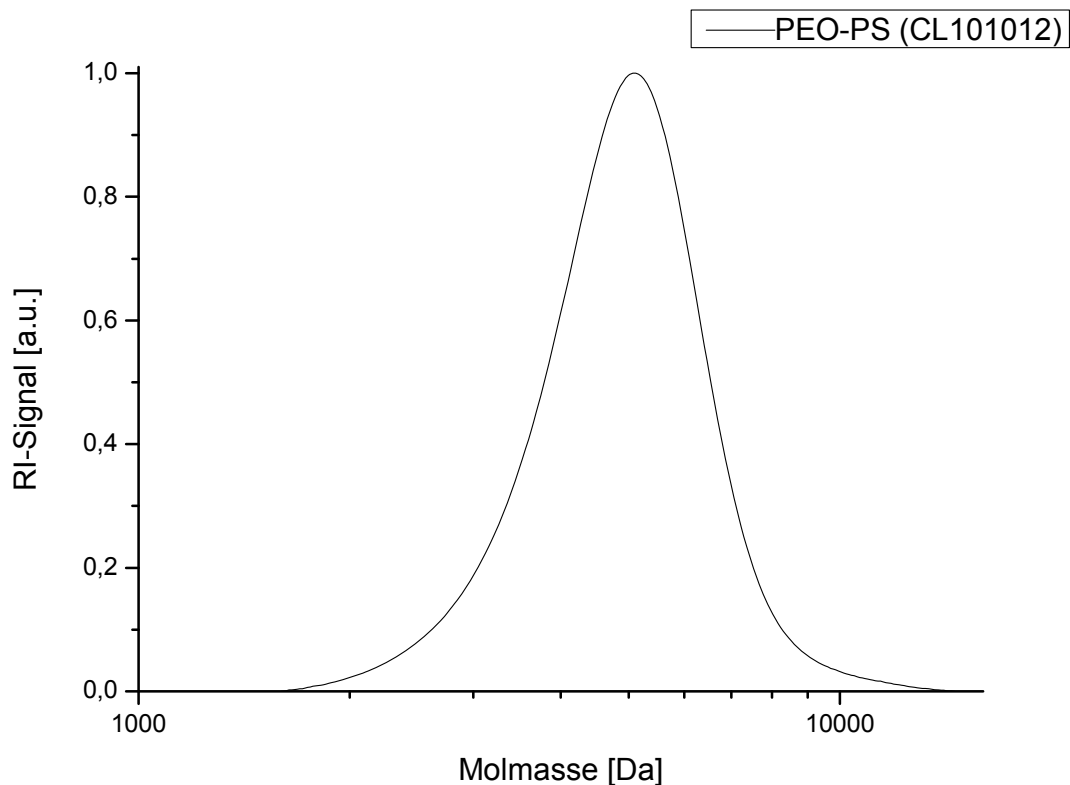


Abbildung 16: Molekulargewichtsverteilung von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymer (CHCl₃-GPC, PMMA Kalibration)

Das erhaltene Gelpermeationschromatogramm zeigt eine schmale, monomodale Molekulargewichtsverteilung. Die Molekulargewichtsverteilung ist, im Vergleich zum eingesetzten Makroinitiator, zu höheren Molekulargewichten verschoben. Da eine

monomodale Verteilung zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden dass alle Initiator-moleküle die Polymerisation initiiert haben und zum Blockcopolymer umgesetzt wurden.

Der ermittelte Wert für das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (M_n GPC) beträgt 4640 Da. Die Abweichung zum aus dem Kernresonanzspektrum berechneten Wert ist dadurch zu erklären, dass die Werte mittels einer Kalibration relativ zu PMMA-Standards errechnet wurden. Aufgrund des abweichenden chemischen Aufbaus des hergestellten Polymeren im Vergleich zu den verwendeten Standards kann daher in diesem Fall das via GPC ermittelte Molekulargewicht nur ein grober Richtwert sein.

Die erhaltene Polydispersität lag mit 1,08 im erwarteten Bereich und ist typisch für Polymere, die durch kontrolliert radikalische Polymerisation hergestellt wurden.

Die thermische Stabilität des Blockcopolymeren wurde durch Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min bestimmt. Das erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 17 dargestellt.

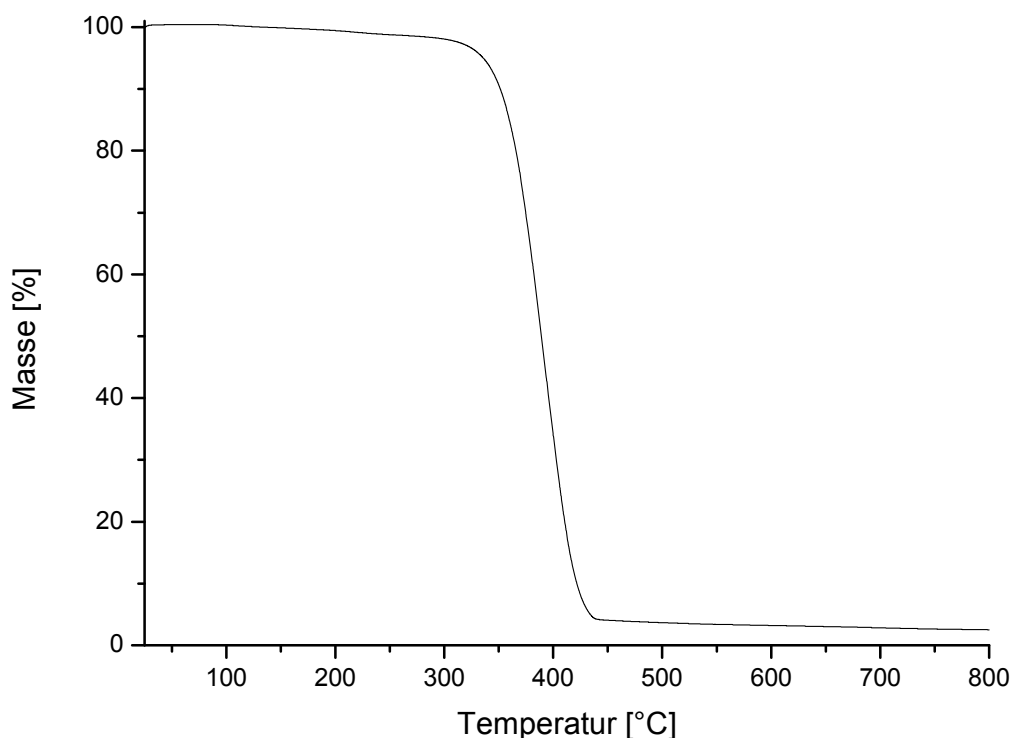


Abbildung 17: Thermogramm von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol Diblockcopolymer (CL101012, 25-800 °C; 10 °C/min)

Das Thermogramm zeigt einen einstufigen Abbau. Der Wert für den 5% Abbau ($T_{5\%}$) liegt mit 336 °C wie erwartet etwas höher als der des eingesetzten Makroinitiators.

4.1.3 ATRP von 4-Vinylpyridin mit Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol Makroinitiator

Das erhaltene, bromendfunktionalisierte Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-Diblocopolymer wurde als Makroinitiator für die kupferkatalysierte, radikalische Polymerisation von 4-Vinylpyridin eingesetzt, um ein Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin ABC-Triblockcopolymer zu erhalten.

Der Kupferkatalysator wurde, wie auch schon zuvor bei der Synthese des Polystyrolblocks, *in situ* aus Kupfer(I)bromid und 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) erhalten. Als Reaktionstemperatur für die Polymerisation wurden 80 °C gewählt. Als Lösemittel diente Anisol.

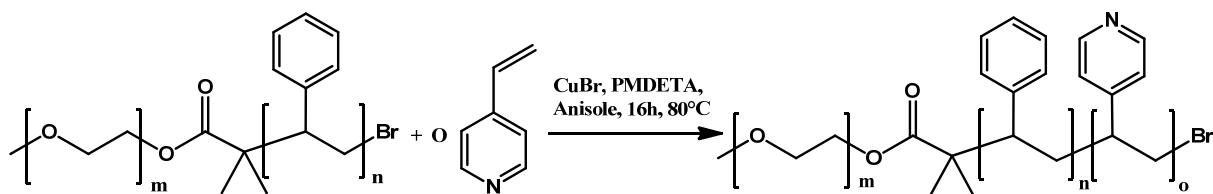


Abbildung 18: ATRP von 4-Vinylpyridin mit PEO-*b*-PS-Makroinitiator

In Anschluss an die Polymerisation wurde das erhaltene Polymer aus Pentan gefällt und in Chloroform wieder aufgenommen, um das hochsiedende Anisol abzutrennen. Der Katalysator wurde durch Säulenchromatographie abgetrennt. Dazu wurde die Polymerlösung über eine kurze Säule aus neutralem Aluminiumoxid Pulver filtriert. Die nun farblose Lösung konnte dann erneut aus kaltem Pentan gefällt werden. Das erhaltene ABC-Triblockcopolymer wurde mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, das Spektrum ist in Abbildung 19 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Signale sowohl der Repetiereinheiten als auch der Methoxyendgruppe und der beiden Methylgruppen des Linkers.

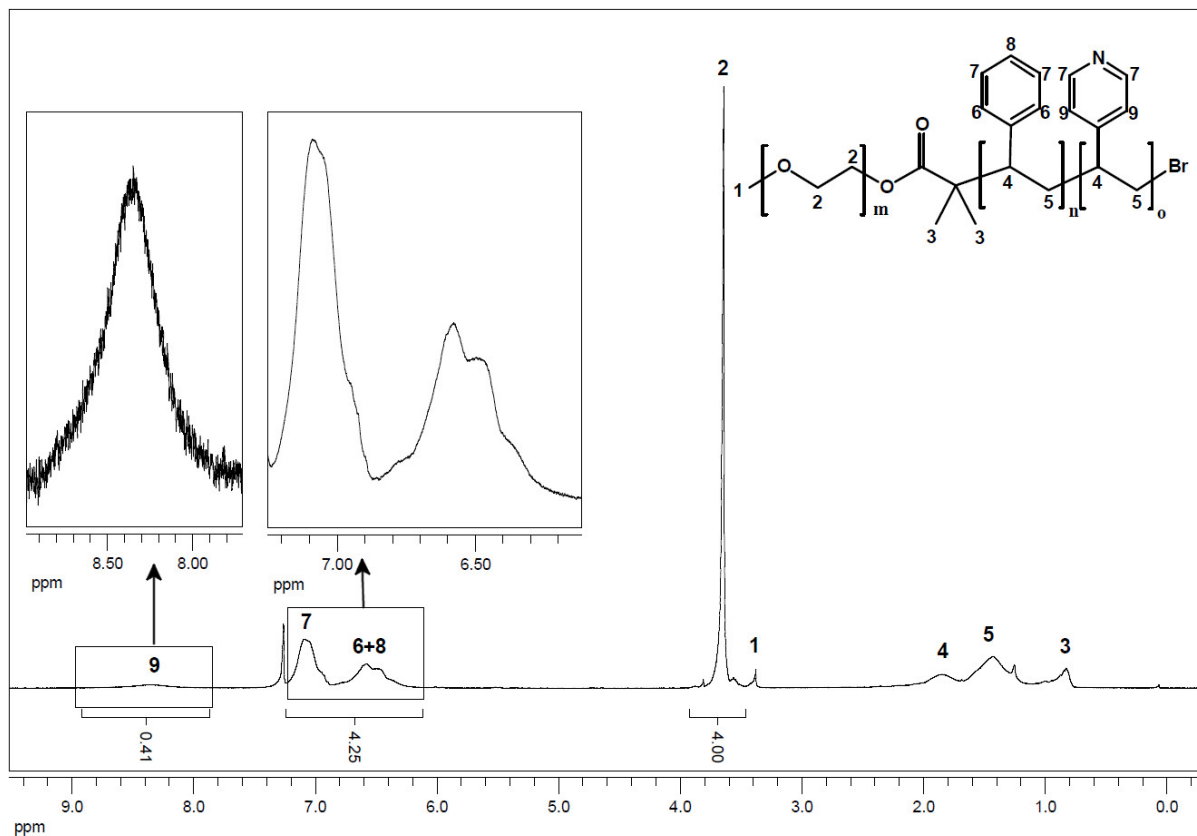


Abbildung 19: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymer (CL101019)

Durch Vergleich der Signalintegrale der Repetiereinheiten der Polymerblöcke kann das mittlere Blocklängenverhältnis bestimmt werden und ergibt sich zu:

$$\text{PEO:PS:P4VP} = 1:0,76:0,20$$

Da die Blocklängen des Poly(ethylenoxid)blocks und des Polystyrolblocks bereits bekannt sind kann daraus die durchschnittliche Anzahl an Repetiereinheiten der Polymerblöcke bestimmt werden:

$$\text{PEO:PS:P4VP} = 49,38:37,64:10,12$$

Damit ergibt sich das mittlere Molekulargewicht zu:

$$15,03 \text{ g/mol} + 49,38 \cdot 44,03 \text{ g/mol} + 86,09 \text{ g/mol} + 37,64 \cdot 104,15 \text{ g/mol} + 10,12 \cdot 105,14 \text{ g/mol} + 79,9 \text{ g/mol} \approx 7340 \text{ g/mol}$$

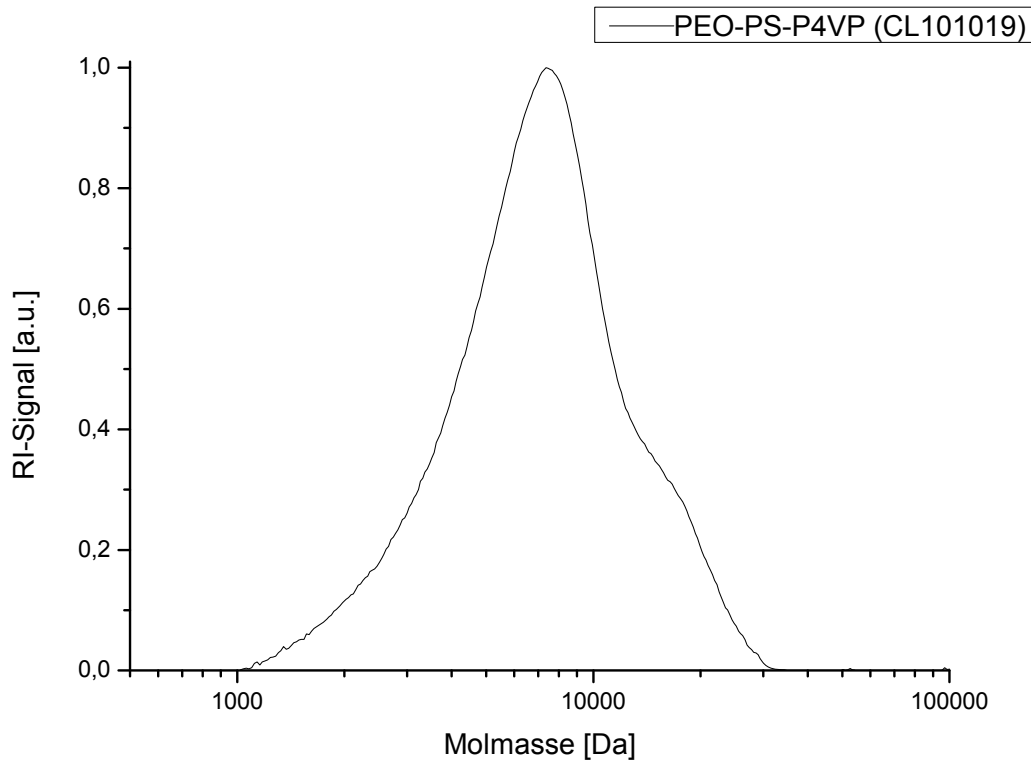


Abbildung 20: Molekulargewichtsverteilung von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymer (CHCl_3 -GPC, PMMA Kalibration)

Der ermittelte Wert für das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (M_n GPC) beträgt 6460 Da. Die Abweichung zum aus dem Kernresonanzspektrum berechneten Wert ist dadurch zu erklären, dass die Werte, wie bei den vorangegangenen Stufen, relativ zu PMMA-Standards errechnet wurden. Da das hergestellte Polymer, im Vergleich zu den verwendeten Standards, einen abweichenden chemischen Aufbau aufweist stellt das via GPC ermittelte Molekulargewicht nur einen groben Richtwert dar.

Zu hohen Molekulargewichten hin zeigt die Verteilung eine Schulter. Diese kann durch Aggregation der Polymerketten über den Poly-4-vinylpyridin-Block erklärt werden.

Aufgrund der Aggregation lag die erhaltene Polydispersität mit 1,34 deutlich höher als in den vorangegangenen Stufen.

Die thermische Stabilität des Blockcopolymeren wurde durch Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min bestimmt. Das erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 21 dargestellt.

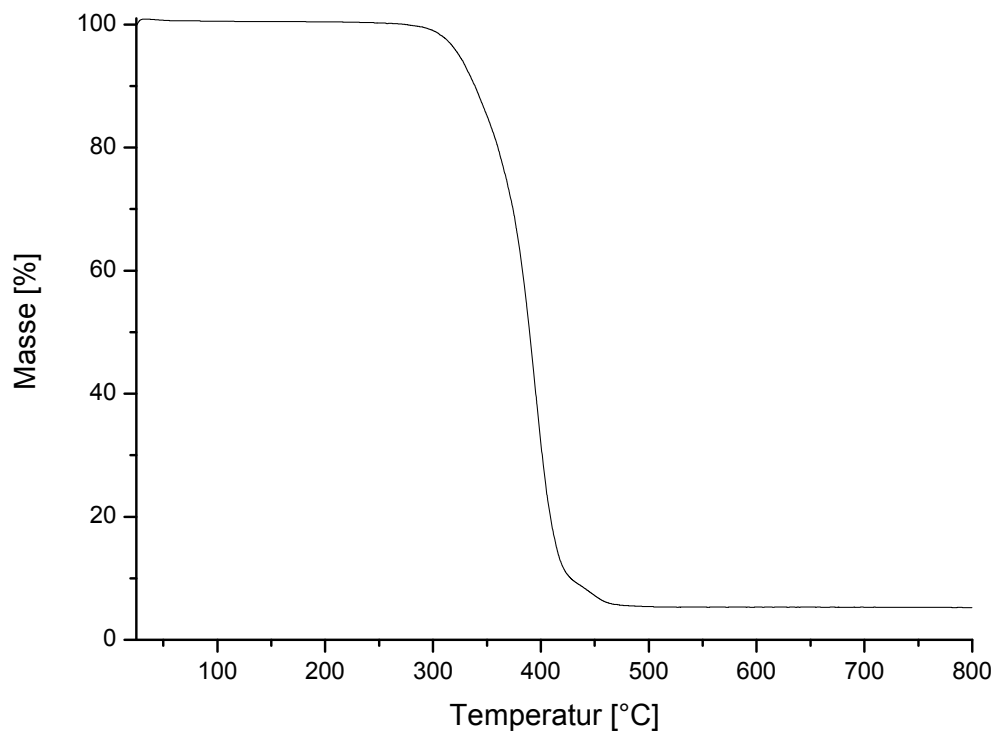


Abbildung 21: Thermogramm von Poly(ethylenoxid)-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymer (CL101019, 25-800 °C; 10 °C/min)

Das Thermogramm zeigt einen einstufigen Abbau der jedoch zu Beginn etwas flacher verläuft. Der Wert für den 5% Abbau ($T_{5\%}$) liegt mit 325 °C etwas niedriger als der des eingesetzten Diblockcopolymeren.

4.2 Endfunktionalisierte amphiphile Diblockcopolymere

Die Synthese von Poly(oligo(ethlenglycol)methacrylat)-*b*-Polystyrol Diblockcopolymeren mit koordinierender Endgruppe wurde mit Hilfe verschiedener kontrollierter Polymerisationsmethoden realisiert. Dabei kamen sowohl die lebende anionische Polymerisation als auch die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) zum Einsatz. Diese Polymerisationsmethoden erlauben es Polymere mit definiertem Molekulargewicht herzustellen. Dabei ist es möglich, eine enge Molekulargewichtsverteilung und definierte Endgruppen zu erhalten. Die Blocklängen der Polymere können dabei eingestellt und so deren amphiphile Eigenschaften variiert werden.

Als hydrophober Polymerblock dient Polystyrol, welches durch anionische Polymerisation hergestellt werden kann. Durch Zugabe eines Abbruchreagenzes am Ende der Polymerisation kann dann eine Endfunktionalität eingeführt werden, die zur Koordination an Metallnanopartikel befähigt ist. Den hydrophilen Polymerblock soll Poly(oligo(ethylenglycol)methacrylat) bilden, welches mit Hilfe kupferkatalysierter, radikalischer Atomtransferpolymerisation synthetisiert werden kann.

Da der hydrophile Polymerblock am Ende des Polystyrolblocks eingeführt werden soll, von welchem aus die anionische Polymerisation gestartet wird, muss ein Initiator gewählt werden der beide Polymerisationen initiieren kann. Es wird also ein bifunktionaler Initiator benötigt, der zunächst die anionische Polymerisation initiiert und später so modifizierbar ist, dass er auch als Initiator für die radikalische Atomtransferpolymerisation dienen kann.

4.2.1 Synthese von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan

Im ersten Syntheseschritt wurde *tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan als Precursor für die Synthese des Initiators für die anionische Polymerisation hergestellt. Dieses wurde später zu einem Lithiumorganyl umgesetzt.

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität zeigen Lithiumorganyle nur wenig Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Deshalb muss vor der Herstellung des Lithiumorganyls die zweite funktionelle Gruppe, welche später zum ATRP-Initiator umgewandelt werden soll, zunächst geschützt werden. Die zu schützende funktionelle Gruppe ist eine Hydroxylgruppe, da diese durch Veresterung leicht umfunktionalisiert werden kann und eine Reihe von möglichen Schutzgruppen für diese Funktionalität zur Verfügung steht.

Dabei muss die eingeführte Schutzgruppe den harschen Bedingungen der Lithiierung und der anionischen Polymerisation standhalten. Dazu wurde die *tert*-Butyldimethylsilylschutzgruppe gewählt, welche aufgrund ihrer sterischen Abschirmung eine hohe chemische Stabilität aufweist.

Die verwendete Synthesevorschrift basiert auf Arbeiten von Hill und Mokotoff.^[61]

Dabei wurde 3-Chlorpropanol mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid zum Silylether umgesetzt. Als Base zum Neutralisieren des entstehenden Chlorwasserstoffes wurde Pyridin verwendet. Die Reaktion erfolge über 20 Stunden bei Raumtemperatur in DMF als Lösemittel.

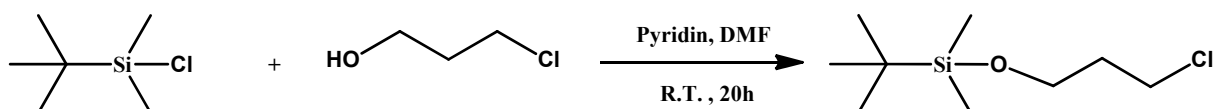


Abbildung 22: Synthese von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan

Nach Beendigung der Reaktion wurde das hochsiedende DMF, überschüssiges Edukt und das entstandene Pyridinsalz durch Ausschütteln mit deionisiertem Wasser entfernt. Nach Reextraktion der wässrigen Phase mit Diethylether wurden die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend über eine kurze Filtersäule aus neutralem Aluminiumoxidpulver filtriert um Reste an DMF zu entfernen. Nach Entfernen des Diethylethers am

Rotationsverdampfer wurde das Produkt im letzten Reinigungsschritt im Vakuum fraktioniert destilliert.

Das gewünschte Produkt konnte dabei in guter Ausbeute (74,5%) und hoher Reinheit erhalten werden. Die Identität des erhaltenen Produktes wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie festgestellt, das Spektrum ist in Abbildung 23 dargestellt.

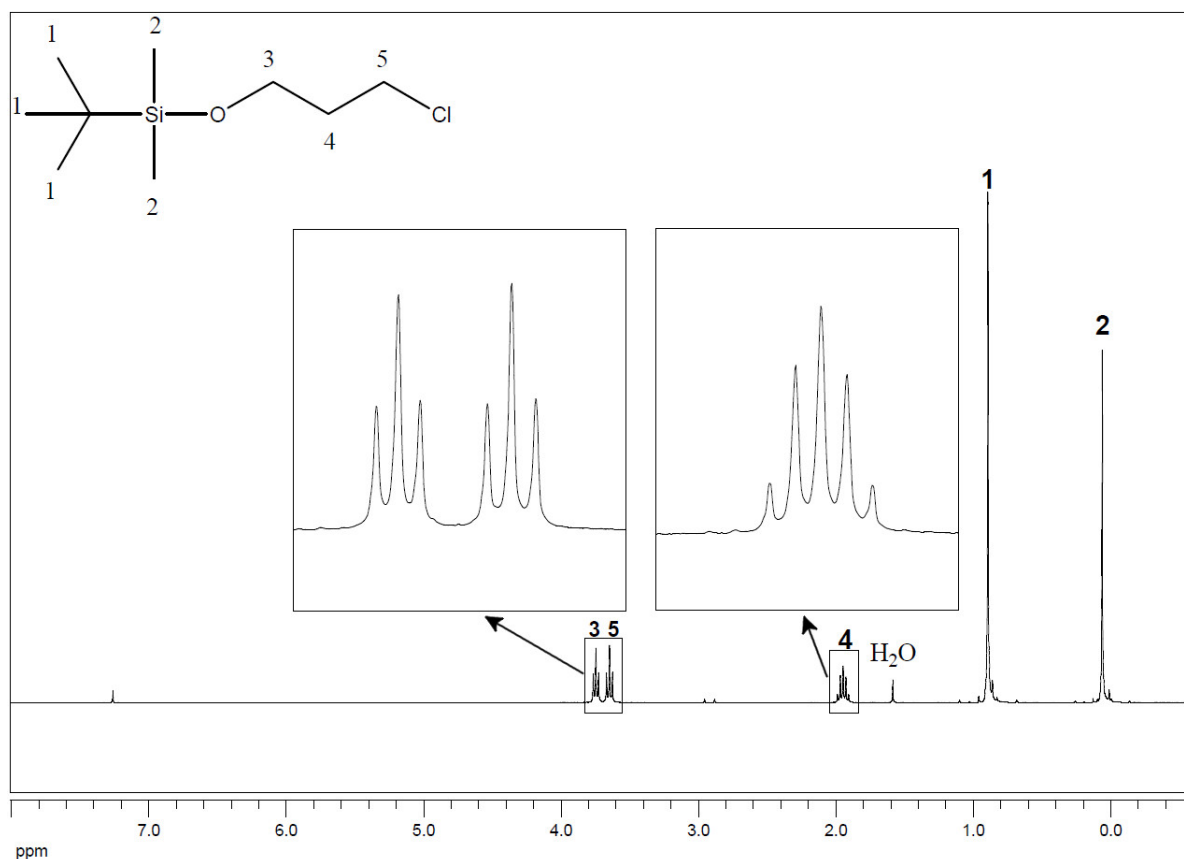


Abbildung 23: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chloropropan

Das erhaltene Spektrum stimmt mit der Molekülstruktur überein. Die chemische Verschiebung und die Aufspaltung der Signale entsprechen den Erwartungen.

Das Spektrum zeigt außerdem die Reinheit des erhaltenen Produktes, in welchem nur noch sehr geringe Mengen an Verunreinigungen und Spuren von Wasser nachzuweisen waren.

Das Produkt wurde zudem gaschromatographisch untersucht, das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 24 dargestellt.

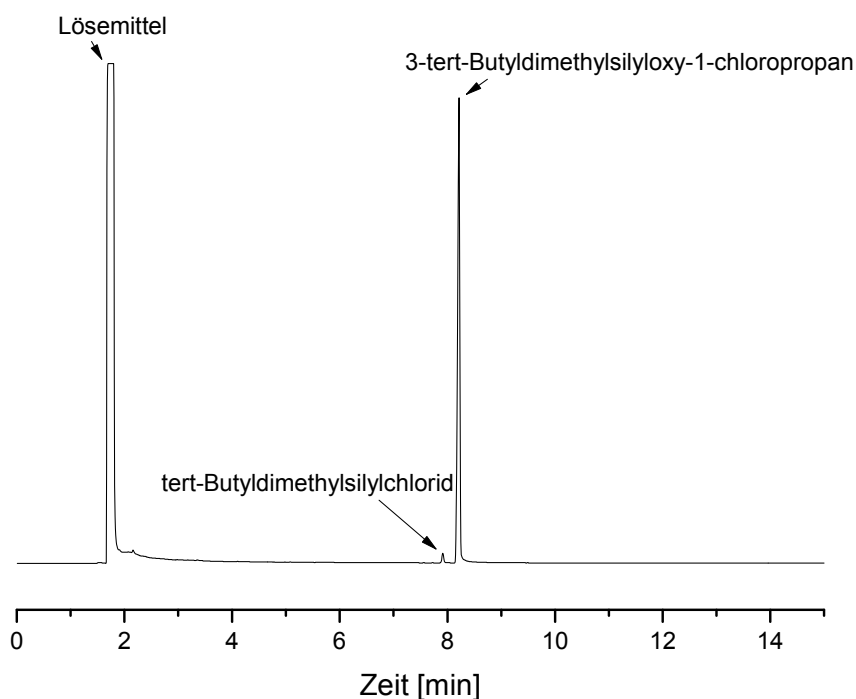


Abbildung 24: Gaschromatogramm von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chloropropan (CL110914; 30-280 °C; 10 °C/min)

Aus dem Chromatogramm wird ersichtlich, dass nur noch geringe Verunreinigungen durch *tert*-Butyldimethylsilylchlorid feststellbar sind. Die Auswertung der Signalintegrale zeigt dass lediglich noch ca. 1,5% des Eduktes im Produkt enthalten sind. Das gewünschte Produkt wurde in einer Reinheit von >98% erhalten.

4.2.2 Lithiierung von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chloropropan

Im zweiten Syntheseschritt erfolgt die Lithiierung von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chloropropan zu 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium.

Dabei wurde für die Synthese des Lithiumorganyls eine Methode gewählt, die direkt vom Lithiummetall ausgeht. Dieses reagiert mit dem Chlororganyl zu dem korrespondierenden Lithiumorganyl und Lithiumchlorid.

Lithiierungen werden häufig in Ethern wie Diethylether oder THF durchgeführt. Im vorliegenden System haben sich diese Lösemittel jedoch nicht bewährt, da das entstehende Lithiumorganyl dadurch so stark aktiviert wird, dass das Produkt nicht

ausreichend stabil ist und in Folgereaktionen schneller abgebaut wird als es entsteht. Vorversuche haben dementsprechend gezeigt, dass in Ethern das gewünschte Produkt nicht erhalten werden kann. Deswegen wurde als Lösemittel das unpolare Cyclohexan gewählt. In unpolaren Lösemitteln läuft die Lithiierung jedoch nur relativ langsam ab, weshalb längere Reaktionszeiten notwendig sind. Auch die Beschaffenheit des Lithiums spielt eine große Rolle. Durch kräftiges Rühren während der Reaktion wird das verwendete Lithiummetall zerrieben, um eine große Oberfläche zu erzeugen. Dennoch konnte bei der Verwendung von hochreinem Lithiumdraht keine Reaktion beobachtet werden. Erst die Verwendung von Lithiumgranalien mit hohem Natriumanteil (ca.1%) führte zum gewünschten Ergebnis.

Die verwendete Synthesevorschrift basiert auf Arbeiten von Meuler *et al.*^[62]

Dabei wurde zunächst das Lithium unter Argonatmosphäre vorgelegt, mit trockenem Cyclohexan gewaschen und dann Cyclohexan als Lösemittel für die Reaktion zugegeben. Nach Erhitzen auf 40 °C wurde durch ein Septum tropfenweise 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan zugegeben, um einen heftigen Verlauf der exothermen Reaktion zu vermeiden. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktion weitere 30 Minuten bei 40 °C gerührt und dann die Temperatur auf 60 °C erhöht.

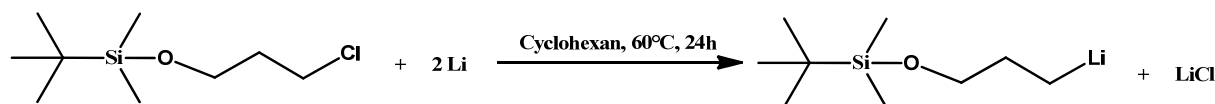


Abbildung 25: Lithiierung von 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-chlorpropan

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes und zur Bestimmung des Endzeitpunktes wurde die Reaktion mittels Gaschromatographie überwacht. Dazu erfolgte in regelmäßigen Abständen die Entnahme von Proben mit Hilfe einer Spritze. Anschließend wurde die Probe mit etwas Wasser gequencht und gaschromatographisch untersucht. Die erhaltenen Gaschromatogramme sind in Abbildung 26 dargestellt.

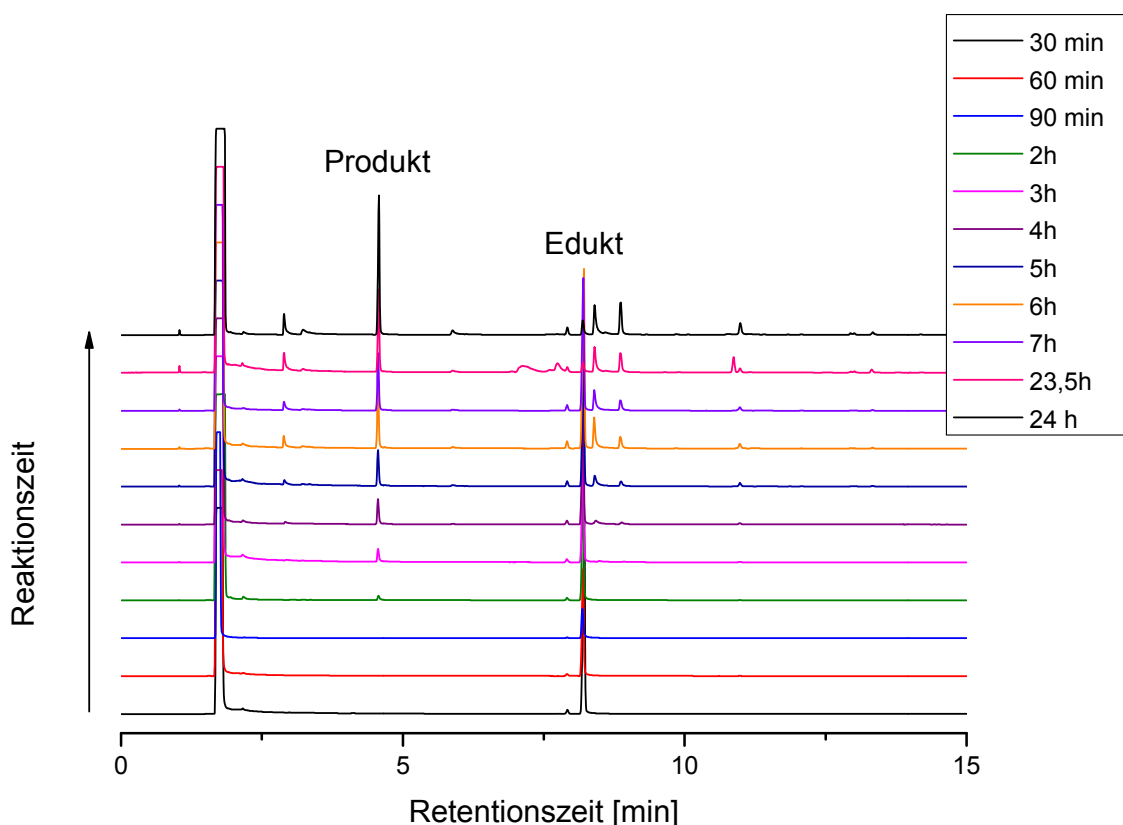


Abbildung 26: Reaktionsverfolgung der Lithiierung von Tertbutyldimethylsilyloxy-3-chloropropan mittels Gaschromatographie (30-280 °C; 10 °C/min)

Da einerseits das entstehende Produkt bei den Reaktionsbedingungen nicht über lange Zeit stabil ist und sich zum Teil bereits während der Reaktion wieder zersetzt, mussten zu lange Reaktionszeiten vermieden werden. Andererseits kann das Edukt bei der anionischen Polymerisation im nächsten Syntheseschritt stören, sodass ein möglichst hoher Umsatz erreicht werden sollte.

Die gaschromatographische Überwachung der Reaktion diente deshalb der Bestimmung der optimalen Reaktionsdauer.

Die Umsätze und Ausbeuten wurden aus den Gaschromatogrammen durch Integration der Signale bestimmt. Der bestimmte Umsatz an Chlororganyl in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 27 dargestellt.

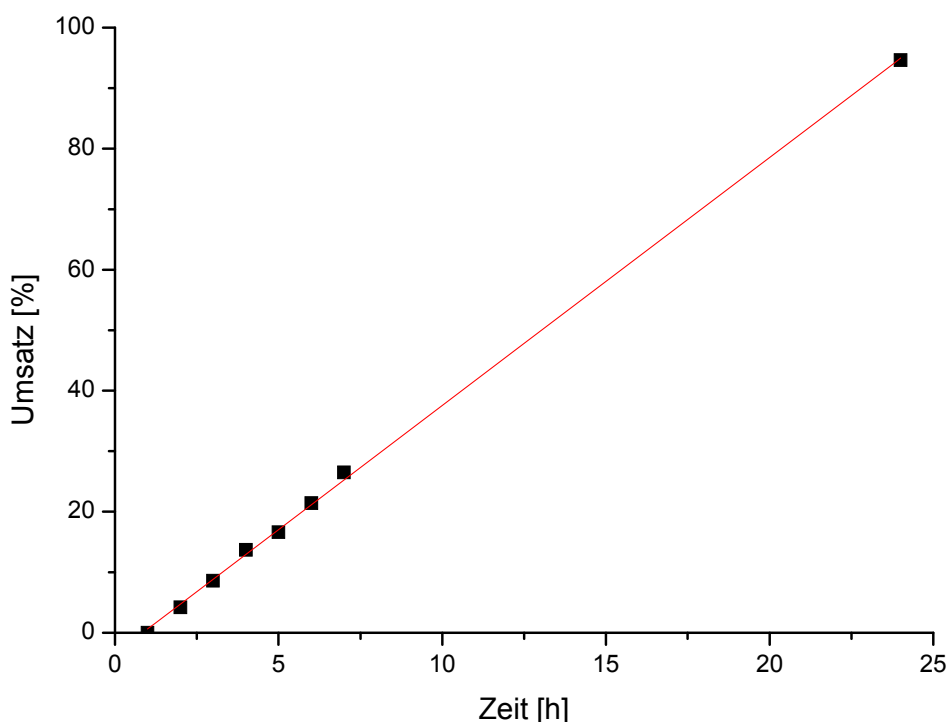


Abbildung 27: Umsatz des Eduktes bei der Lithiierung von Tertbutyldimethylsilyloxy-3-chloropropan in Abhängigkeit der Zeit.

Nach 24 Stunden Reaktionszeit waren 95% des Eduktes umgesetzt und die Reaktion wurde beendet. Anhand der Gaschromatogramme ist jedoch auch zu erkennen, dass sich im Verlauf der Reaktion eine Vielzahl von Nebenprodukten bildet, sodass die Ausbeute an gewünschtem Produkt nur ca. 41% beträgt.

Um das bei der Reaktion ausgefallene Lithiumchlorid und überschüssiges Lithium abzutrennen wurde die Reaktionslösung nach dem Abkühlen unter Argonatmosphäre durch eine im Vakuum getrocknete Umkehrfritte mit Kieselgurpad in einen Stickstoffkolben filtriert. Dabei konnte eine klare, blassgelbe Lösung erhalten werden, welche zur weiteren Verwendung bei ca. -35 °C gelagert wurde.

4.2.3 Anionische Polymerisation von Styrol und Endfunktionalisierung mit Bipyridin

Die erhaltene Lösung an 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium in Cyclohexan wurde als Initiator für die anionische Polymerisation von Styrol verwendet.

Die Polymerisation erfolgte bei niedrigen Temperaturen in THF. Dazu wurde frisch über Solvona[®] getrocknetes THF unter Argonatmosphäre in einen im Vakuum getrockneten Stickstoffkolben gegeben und im Aceton/Trockeneis Kältebad auf -78 °C gekühlt. Dann erfolgte unter Rühren die Zugabe der Initiatorlösung, wobei sich die Reaktionslösung blassgelb färbte. Anschließend wurde durch Zugabe von Styrol die Polymerisation gestartet. Dabei nahm die Lösung sofort die typische rote Farbe an, welche Styrylanionen in THF aufweisen.

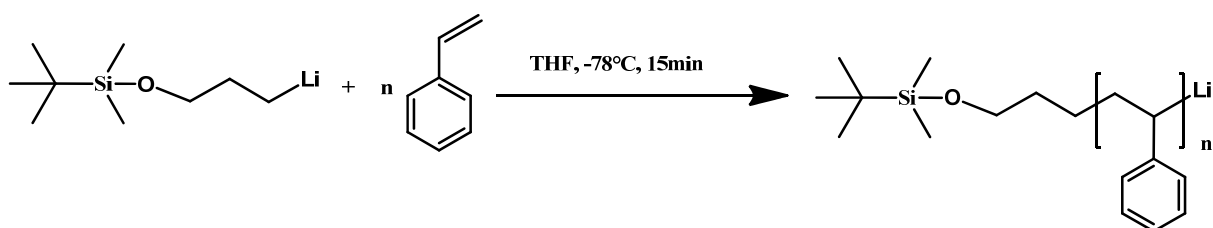


Abbildung 28: Anionische Polymerisation von Styrol

Nach 15 Minuten war die Polymerisation beendet und es wurde zur Endfunktionalisierung Bipyridin zugegeben, welches durch direkte nucleophile Addition mit den immer noch aktiven Kettenenden reagierte. Dabei färbte sich die Lösung tiefrot, was durch die Entstehung eines Bipyridyl-Lithium Komplexes bedingt wird. Um zu verhindern, dass zwei aktive Kettenenden mit dem gleichen Bipyridin Molekül reagieren, wurde dieses in sehr großem Überschuss von 10 Äquivalenten zugegeben. Das überschüssige Bipyridin kann jedoch später zurückgewonnen, durch Sublimation gereinigt und wiederverwendet werden.

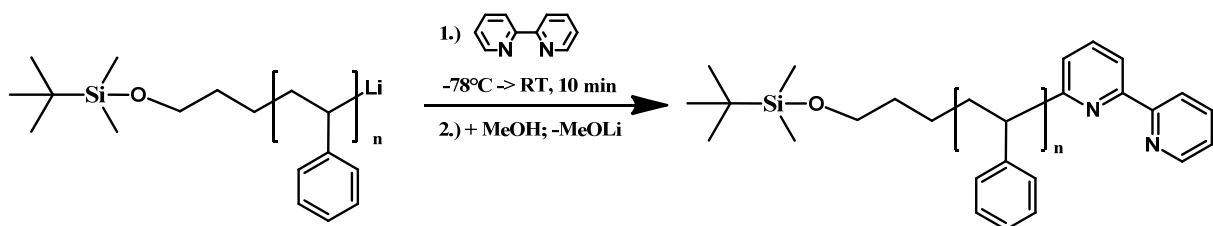


Abbildung 29: Endfunktionalisierung von Polystyrol mit Bipyridin

Die Reaktionslösung wurde weitere 10 Minuten gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wurde das Produkt aus Methanol gefällt. Der entstandene blassgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Aus dem Filtrat konnte überschüssiges Bipyridin durch Entfernen des Lösemittels zurückgewonnen werden.

Die Endfunktionalisierung von Polystyrol mit Bipyridin über direkte nucleophile Addition ist erstmals in einer Veröffentlichung von Henderson und Hayward 2010 beschrieben.^[44] In der hier vorliegenden Synthesevorschrift kam dabei jedoch erstmals ein bifunktionaler Initiator zur Anwendung, um eine unterschiedliche Funktionalisierung beider Kettenenden zu erreichen.

Das erhaltene α,ω -bifunktionalisierte Polymer wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 30 dargestellt.

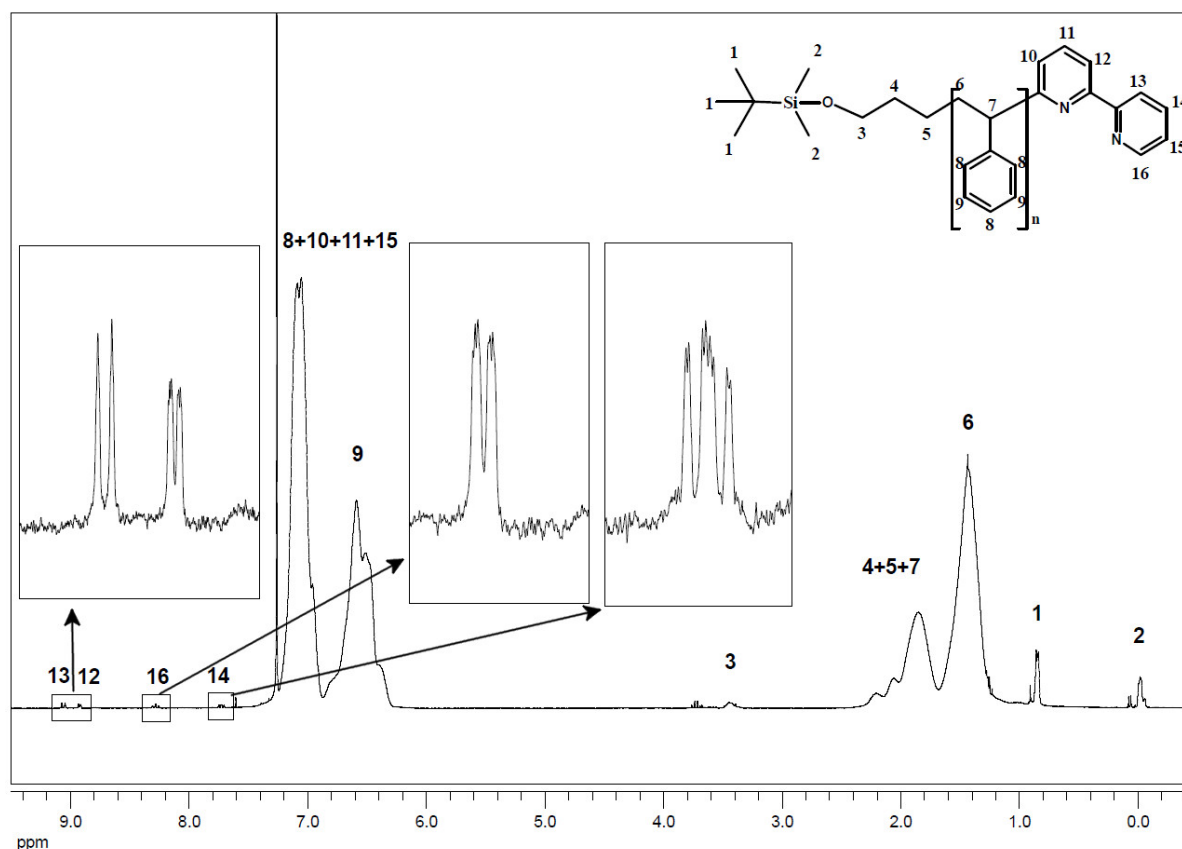


Abbildung 30: ^1H -NMR Spektrum (600 MHz, CDCl_3) von TBDMS-geschütztem α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol (CL111124)

Das Kernresonanzspektrum zeigt deutlich sowohl die Signale der Repetiereinheit als auch die beider Endgruppen. Zwar sind einige der Signale von den verbreiterten

Signalen der Repetiereinheit überlagert, andere können jedoch eindeutig zugeordnet werden. So sind im Bereich unter 1 ppm Verschiebung die beiden Signale der Methylgruppen an der Silylschutzgruppe zu erkennen, während im Bereich über 7,5 ppm vier der Protonensignale der Bipyridylendgruppe zugeordnet werden können. Das Signal der CH₂-Gruppe in direkter Nachbarschaft zu Silylschutzgruppe findet sich bei 3,45 ppm.

Mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums können durch Vergleich der Signalintegrale der Endgruppen und der Repetiereinheit das Molekulargewicht und der Grad der Endfunktionalisierung bestimmt werden. Das Spektrum zeigt, dass ca. 80% der Kettenenden funktionalisiert wurden, was in Übereinstimmung mit anderen Veröffentlichungen^{[44],[45]} steht.

Die Polymerisation wurde mit unterschiedlichen Initiator zu Monomer Verhältnissen durchgeführt, um Polymere mit unterschiedlichen Molekulargewichten zu erhalten.

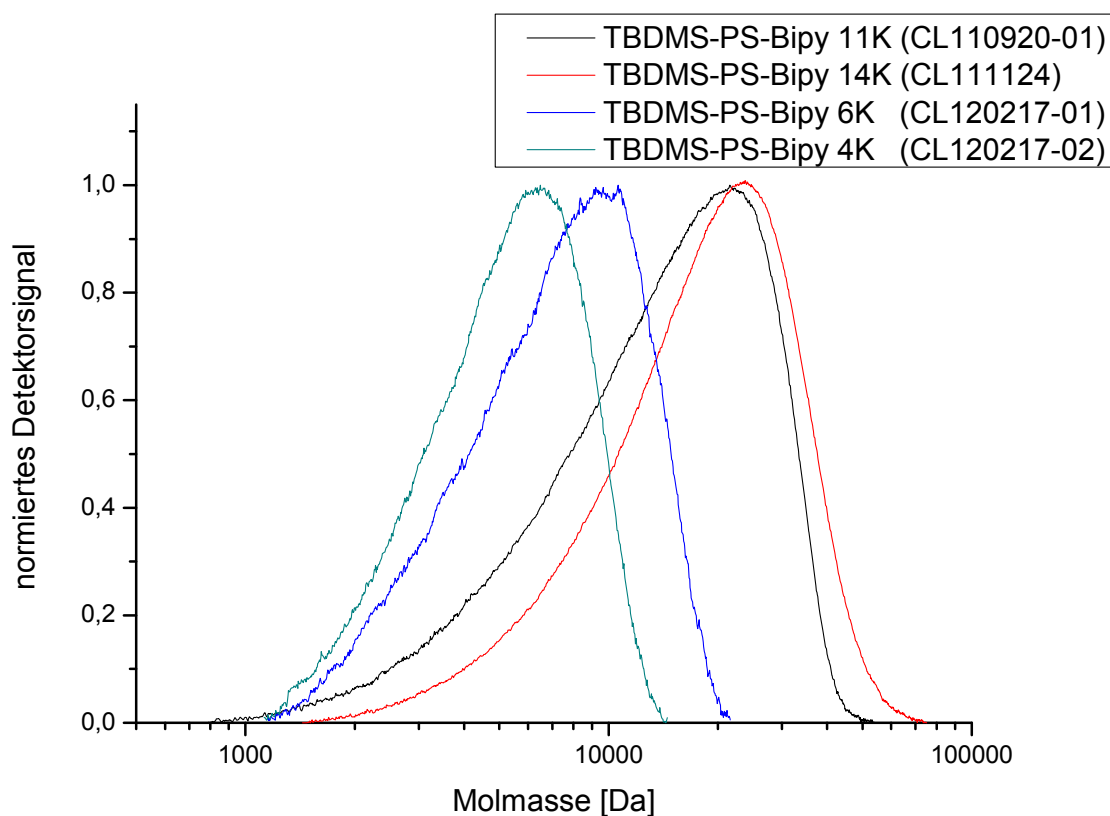


Abbildung 31: Molekulargewichtsverteilungen von TBDMS-geschützten α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen (GPC: DMF+LiBr, PS-Kalibration)

Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Als Lösemittel wurde DMF mit Lithiumbromid Zusatz verwendet um

Wechselwirkungen der Bipyridylendgruppe mit dem Säulenmaterial zu verhindern. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind in Abbildung 31 dargestellt. Alle Chromatogramme zeigen eine monomodale Molekulargewichtsverteilung.

Versuch	Molekulargewicht via NMR	Molekulargewicht Via GPC	Polydispersität (GPC)
CL110920-01	10.100 g/mol	10.600 Da	1,59
CL111124	12.400 g/mol	14.700 Da	1,44
CL120217-01	5.400 g/mol	5.700 Da	1,36
CL120217-02	4.200 g/mol	4.400 Da	1,26

Tabelle 3: Ermittelte Molekulargewichte von TBDMS-geschützten α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen

Die GPC dient auch als Nachweis, dass der Bipyridylrest an die Kettenenden gebunden ist. Dazu wird ein Diodenarraydetektor verwendet, der zu jedem Messpunkt ein vollständiges UV-Vis Spektrum aufnimmt. In Abbildung 32 ist das erhaltene Chromatogramm dargestellt.

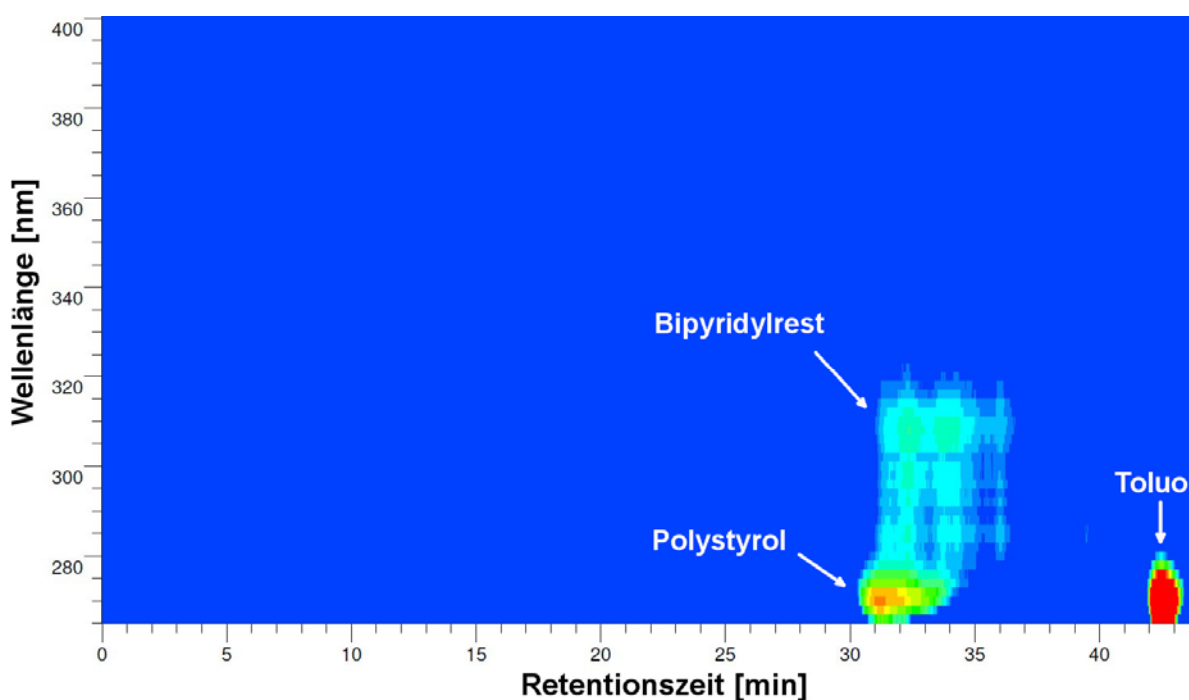


Abbildung 32: Diodenarraydetektorsignal der GPC von TBDMS-geschütztem α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol (GPC: DMF-LiBr)

Das Chromatogramm dient als Nachweis der Funktionalisierung, da Polystyrol und der Bipyridylrest in unterschiedlichen Bereichen des UV-Vis-Spektrums absorbieren. Während die Absorption von Polystyrol ausschließlich im Bereich unter 280 nm liegt, kann man im Bereich zwischen 280 nm und 320 nm auch die Absorption des Bipyridylrestes erkennen. Da Bipyridin ein kleines Molekül ist, würde dieses, wenn es isoliert vorliegt, in der GPC ähnlich hohe Retentionzeiten zeigen wie Toluol, welches den Endzeitpunkt des Chromatogrammes markiert. Es ist jedoch zu beobachten, dass das Signal des Bipyridins bei gleicher Retentionszeit wie das des Polystyrols im Chromatogramm erscheint. Dies legt den Schluss nahe, dass der Bipyridylrest wie erwartet an das Polymerkettenende gebunden vorliegt.

Die thermische Stabilität der erhaltenen Polymere wurde durch Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min bestimmt. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abbildung 33 dargestellt.

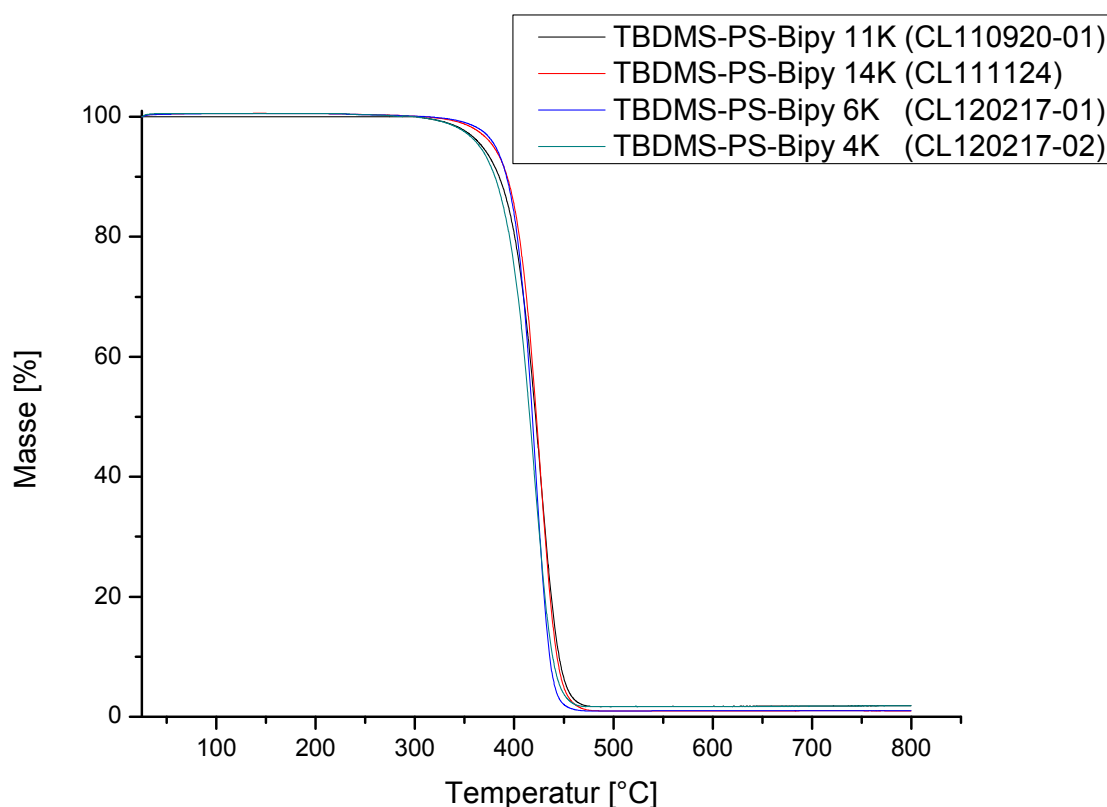


Abbildung 33: Thermogramme von TBDMS-geschützten α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen (25-800 °C; 10 °C/min)

Die Polymere zeigen alle einen einstufigen Abbau und eine ähnliche thermische Stabilität. Die Werte für den 5% Abbau liegen im Bereich von 365-381 °C.

Versuch	5% Abbau ($T_{5\%}$)
CL110920-01	379°C
CL111124	381°C
CL120217-01	365°C
CL120217-02	368°C

Tabelle 4: 5% Abbau von TBDMS-geschützten α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen

Zur Bestimmung weiterer thermischer Eigenschaften wie Glasübergangstemperatur und Schmelzpunkt wurde die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) angewendet. In Abbildung 34 ist beispielhaft das mittels DSC erhaltene Thermogramm von Versuch CL120217-01 dargestellt.

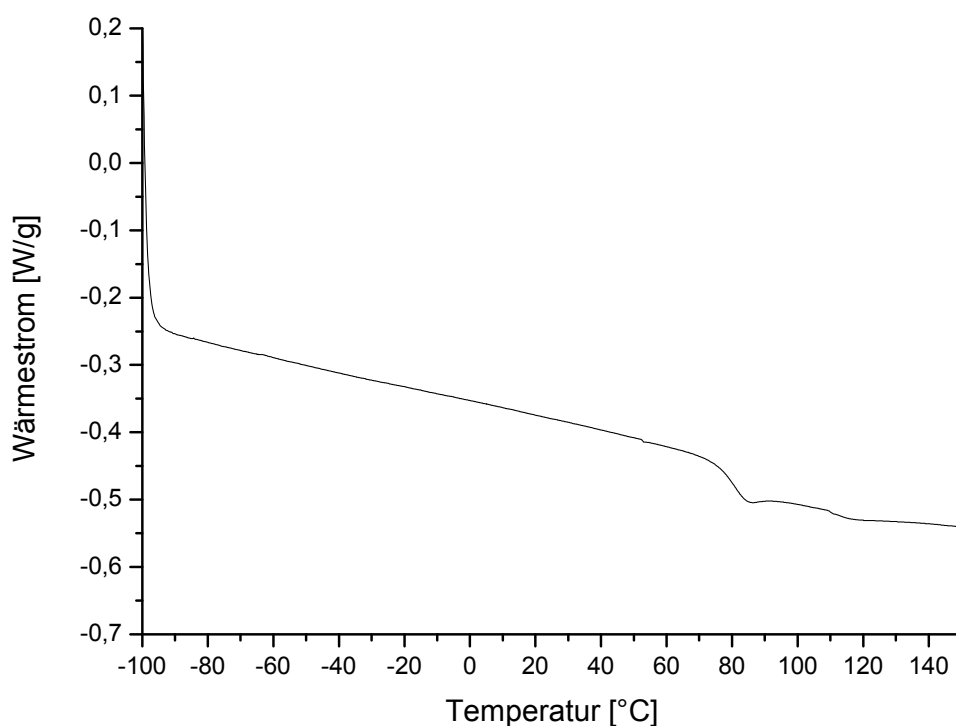


Abbildung 34: DSC von TBDMS-geschütztem α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol (CL120217-01, -100-150 °C, 10 °C/min)

Wie erwartet zeigt das Thermogramm eine Glasübergangstemperatur bei 81 °C. Hochmolekulares ataktisches Polystyrol zeigt eine Glasübergangstemperatur von ca. 100 °C^[63]. Die niedrigere Glasübergangstemperatur bei der vorliegenden Probe ist zum einen auf das niedrige Molekulargewicht des Polymeren von ca. 5.500 g/mol

zurückzuführen, zum anderen spielt bei niedrigen Molekulargewichten die Polymerendgruppe eine Rolle. Da Siloxane eine hohe Rotationsbeweglichkeit zeigen, führt die Anwesenheit der Tertbutyldimethylsilylendgruppe zu einem weiteren Absinken der Glasübergangstemperatur. Ein Schmelzpunkt ist im betrachteten Temperaturbereich wie erwartet nicht zu erkennen.

4.2.4 Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppe zur Herstellung von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol

Der nächste Syntheseschritt bestand darin, die TBDMS-Schutzgruppe abzuspalten um die Hydroxyendfunktionalität zurück zu erhalten, die im Folgenden durch Umfunktionalisierung zum ATRP-Initiator umgesetzt werden kann.

Eine gängige Methode zur Spaltung von Silylethern ist die Verwendung von Fluorid Ionen.^[64] Eine der meist benutzten Fluoridquellen ist Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF), welches auch hier verwendet wird.

Zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde das Polymer in THF gelöst und stöchiometrische Mengen an TBAF zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Polymer durch Eingießen in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet.

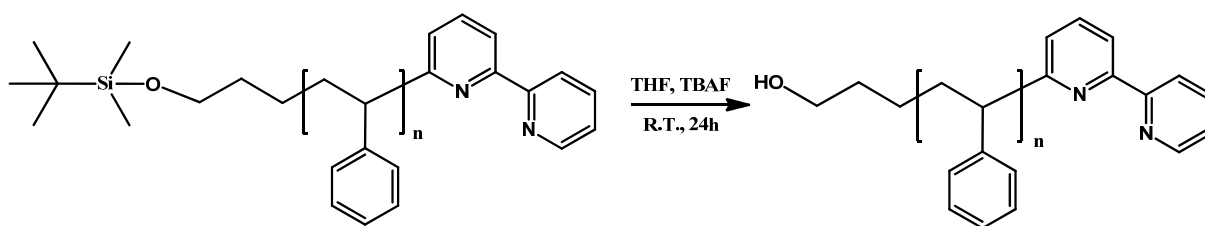


Abbildung 35: Abspaltung der TBDMS-Schutzgruppe von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol

Das erhaltene Produkt wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, um festzustellen, ob die Schutzgruppe quantitativ abgespalten wurde. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 36 abgebildet.

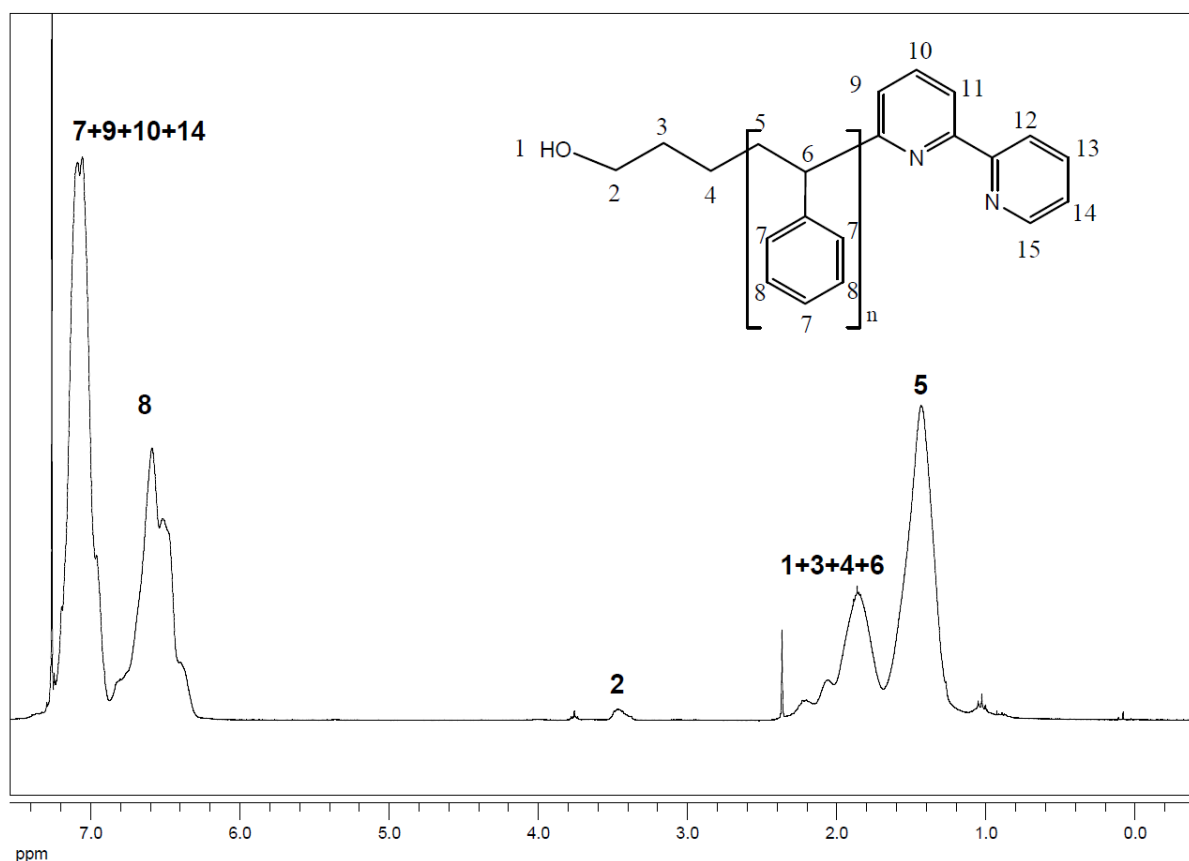


Abbildung 36: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol (CL110926-01)

Im Vergleich zum Kernresonanzspektrum des Polymers mit Silylschutzgruppe sind nach der Abspaltung keine Signale der Endgruppe, welche bei Verschiebungen unter 0,9 ppm zu erwarten sind, mehr zu erkennen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die TBDMS-Schutzgruppe quantitativ entfernt wurde.

Die Molekulargewichtsverteilung wurde über GPC bestimmt. Wie auch schon bei den geschützten Polymeren wurde DMF als Lösemittel verwendet und der Eluent mit Lithiumbromid versetzt, um Wechselwirkungen der Bipyridylendgruppe mit dem Säulenmaterial oder Koordination zweier Endgruppen untereinander zu verhindern. Da die Chromatogramme unter gleichen Bedingungen erhalten wurden, können die Verteilungen miteinander verglichen werden. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind in Abbildung 37 dargestellt.

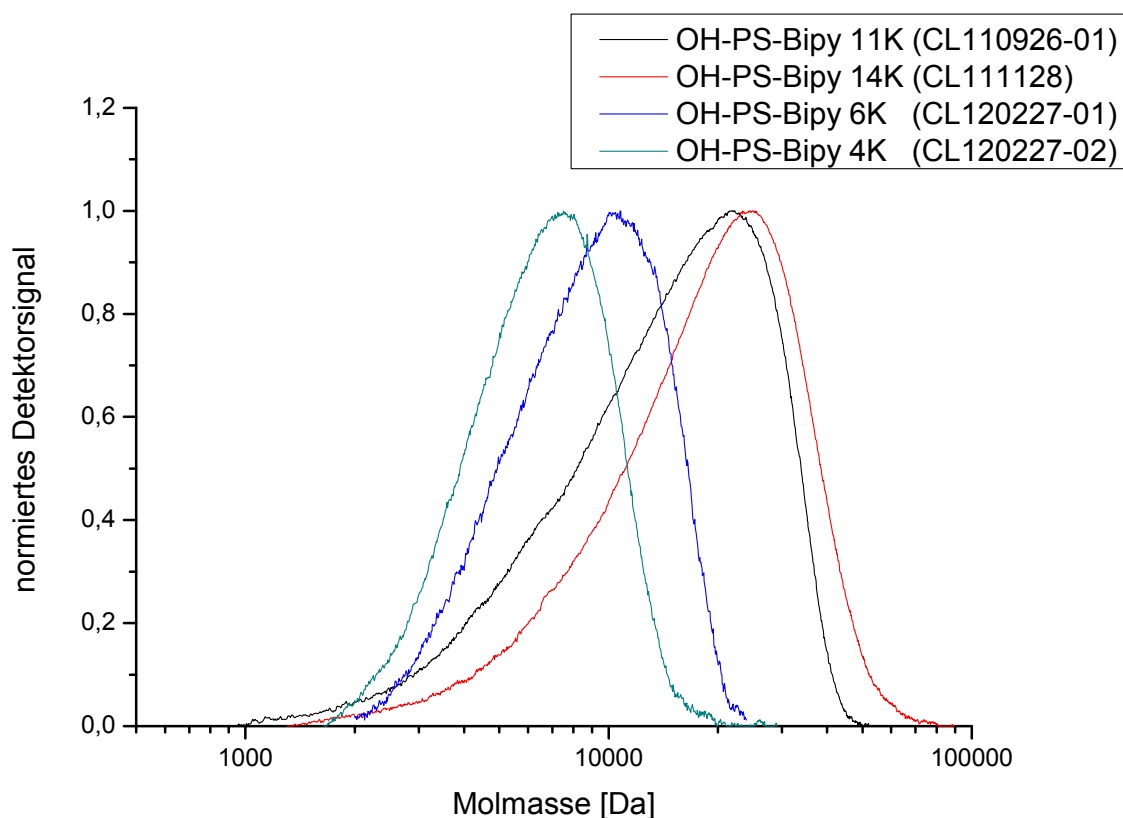


Abbildung 37: Molekulargewichtsverteilungen von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen (GPC: DMF+LiBr, PS-Kalibration)

Die Chromatogramme der entschützten Polymere zeigen die gleiche Form und Verteilung wie die korrespondierenden Polymere mit Silylschutzgruppe. Dadurch kann gezeigt werden, dass im Verlauf der Silyletherspaltung kein Kettenabbau stattgefunden hat. Außerdem zeigt dies, dass die erhaltene OH-Gruppe keine nennenswerten Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial der GPC eingeht.

Versuch	Molekulargewicht via NMR	Molekulargewicht via GPC	Polydispersität (GPC)
CL110926-01	10.000 g/mol	11.300 Da	1,53
CL111128	12.300 g/mol	15.000 Da	1,46
CL120227-01	5.300 g/mol	7.500 Da	1,24
CL120227-02	4.100 g/mol	5.700 Da	1,20

Tabelle 5: Ermittelte Molekulargewichte von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen

Die thermische Stabilität der erhaltenen Polymere wurde durch Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min bestimmt. Die erhaltenen Thermogramme sind in Abbildung 38 dargestellt.

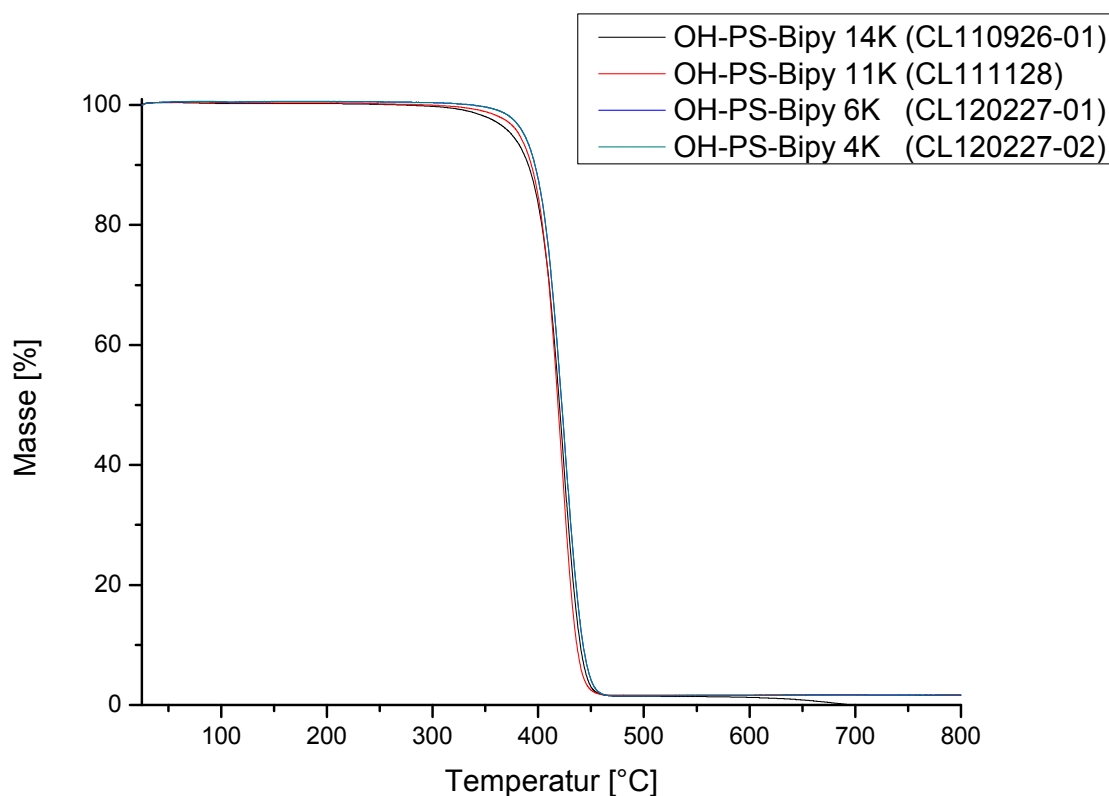


Abbildung 38: Thermogramme von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen (25-800 °C; 10 °C/min)

Die Polymere zeigen alle einen einstufigen Abbau und eine ähnliche thermische Stabilität. Diese wurde durch die Abspaltung der Schutzgruppe kaum beeinflusst und liegt nur wenige Grad höher als die der geschützten Polymere. Die Werte für den 5% Abbau liegen im Bereich von 375-387 °C.

Versuch	5% Abbau ($T_{5\%}$)
CL110926-01	375°C
CL111128	382°C
CL120227-01	387°C
CL120227-02	385°C

Tabelle 6: 5% Abbau von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrolen

Auch bei dieser Stufe wurde, wie bereits in der vorangegangenen, zur Bestimmung weiterer thermischer Eigenschaften Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt.

Abbildung 39 zeigt beispielhaft das mittels DSC erhaltene Thermogramm von Versuch CL120227-01.

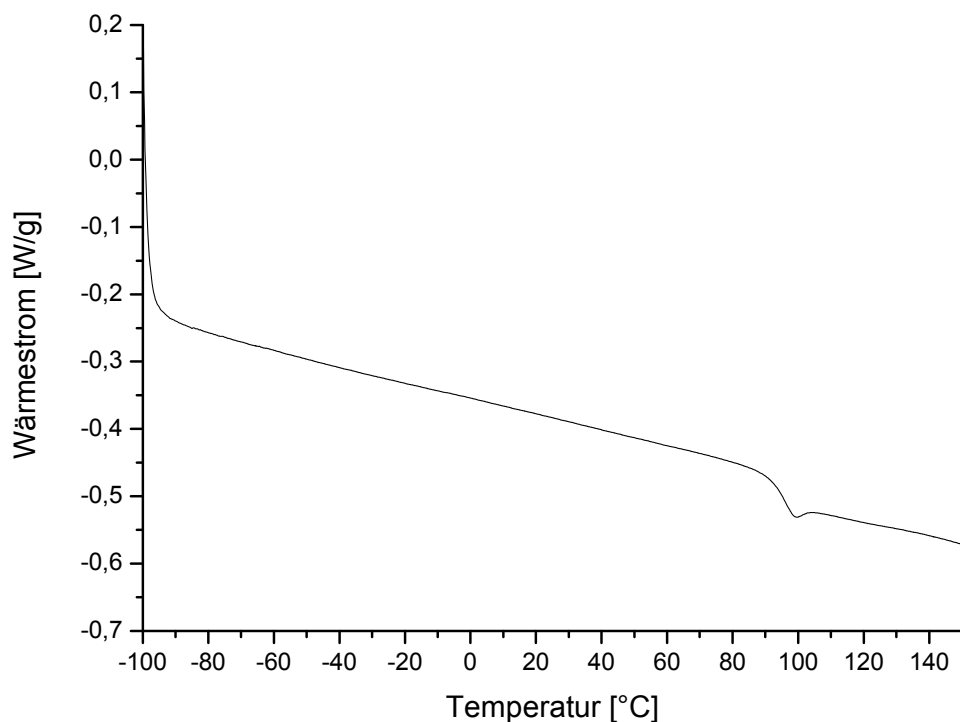


Abbildung 39: : DSC von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol (OH-PS-Bipy 6K (CL120227-01), -100-150 °C, 10 °C/min)

Wie erwartet ist eine Glasübergangstemperatur zu erkennen. Die bestimmte Temperatur für den Glasübergang liegt mit 96 °C deutlich höher als das korrespondierende Polymer mit Schutzgruppe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der positive Beitrag zur Kettenbeweglichkeit, den die Schutzgruppe aufgrund der hohen Rotationsbeweglichkeit der Si-O Bindung liefert, hier entfällt. Dennoch ist die Glasübergangstemperatur aufgrund des niedrigen Molekulargewichtes des Polymeren von ca. 5.500 g/mol niedriger als bei hochmolekularem Polystyrol.

4.2.5 Synthese von ATRP-Makroinitiator aus α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol

Zur Synthese des ATRP-Makroinitiators wurde die OH-Gruppe des α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrols mit α -Bromisobutyrylbromid verestert. Auf diese Weise konnte eine Bromendfunktionalität erhalten werden.

Um eine vollständige Funktionalisierung zu erreichen, wurde zu einer trockenen Lösung des zuvor hergestellten α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrols ein Überschuss an α -Bromisobutyrylbromid unter Argonatmosphäre zugegeben. Als Base zum Abfangen des entstehenden Bromwasserstoffes diente Triethylamin. Die Reaktionslösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das entstehende Triethylammoniumbromid fiel dabei als feiner Niederschlag aus und konnte anschließend durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Zur Aufarbeitung wurde das erhaltene Polymer durch Eingießen in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet.

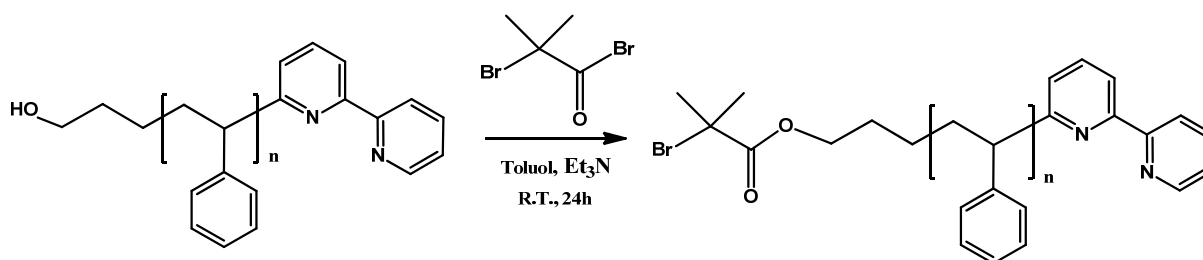


Abbildung 40: Veresterung von α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol mit α -Bromisobutyrylbromid

Um die Veresterung nachzuweisen, wurde das Produkt Kernresonanzspektroskopisch untersucht. In Abbildung 41 ist beispielhaft das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum von Versuch CL111013 gezeigt.

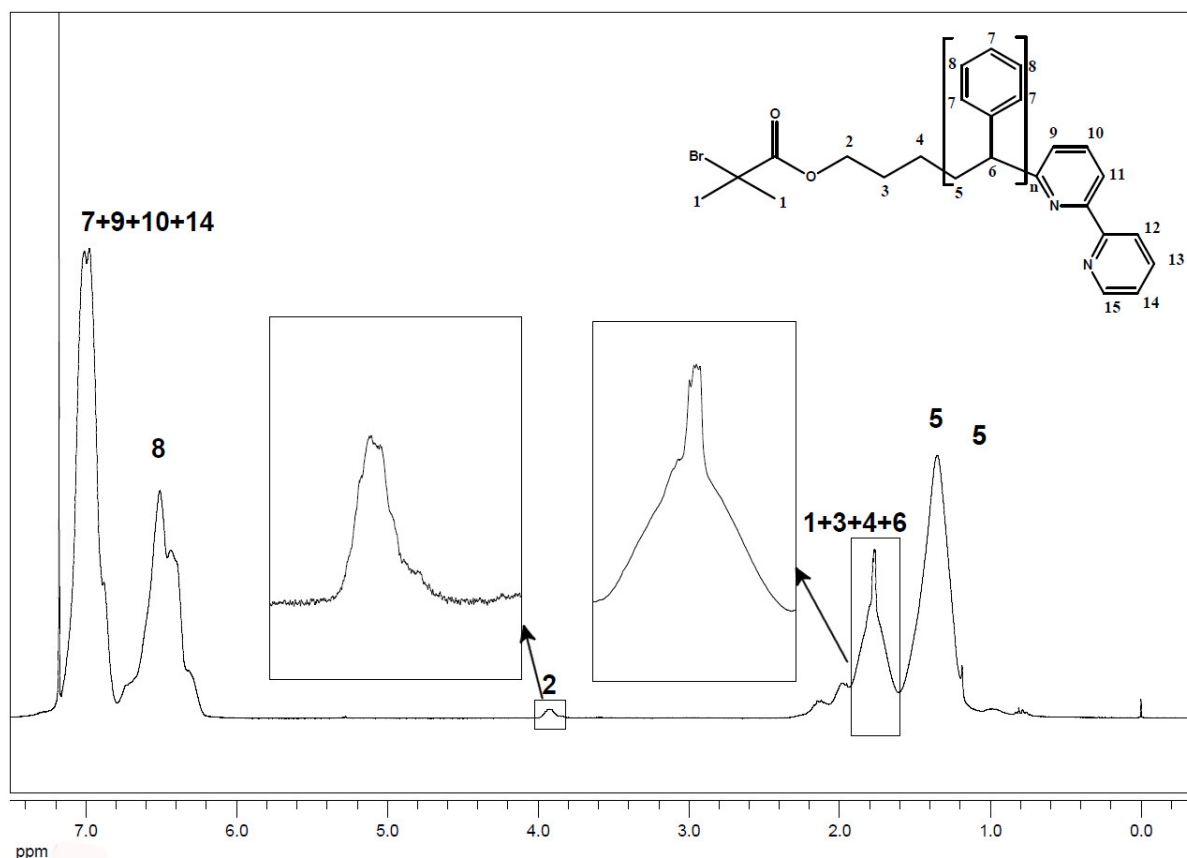


Abbildung 41: ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von ATRP-Makroinitiator (CL111013)

Das Kernresonanzspektrum zeigt die Signale CH₃-Gruppen der neu eingeführten Endfunktionalität bei einer Verschiebung von 1,85 ppm (siehe Vergrößerung). Das Signal wird jedoch von einem Signal der Polymerrepetiereinheit überlagert, sodass eine quantitative Auswertung nicht möglich ist. Das Spektrum zeigt jedoch ein weiteres charakteristisches Signal bei 4,01 ppm, welches zur quantitativen Auswertung herangezogen werden kann (siehe Vergrößerung). Dabei handelt es sich um das Signal der CH₂-Gruppe in direkter Nachbarschaft zur neu eingeführten Endfunktionalität. Das Signal der korrespondierenden CH₂-Gruppe im OH-Endfunktionalisierten Edukt wäre bei einer Verschiebung von 3,47 ppm zu beobachten. Dieses Signal ist jedoch im Spektrum nicht mehr zu erkennen. Somit kann von einer quantitativen Funktionalisierung des Produktes ausgegangen werden. Auch das Verhältnis der Integrale zwischen der CH₂-Gruppe und den aromatischen Protonen der Repetiereinheit entspricht den Erwartungen.

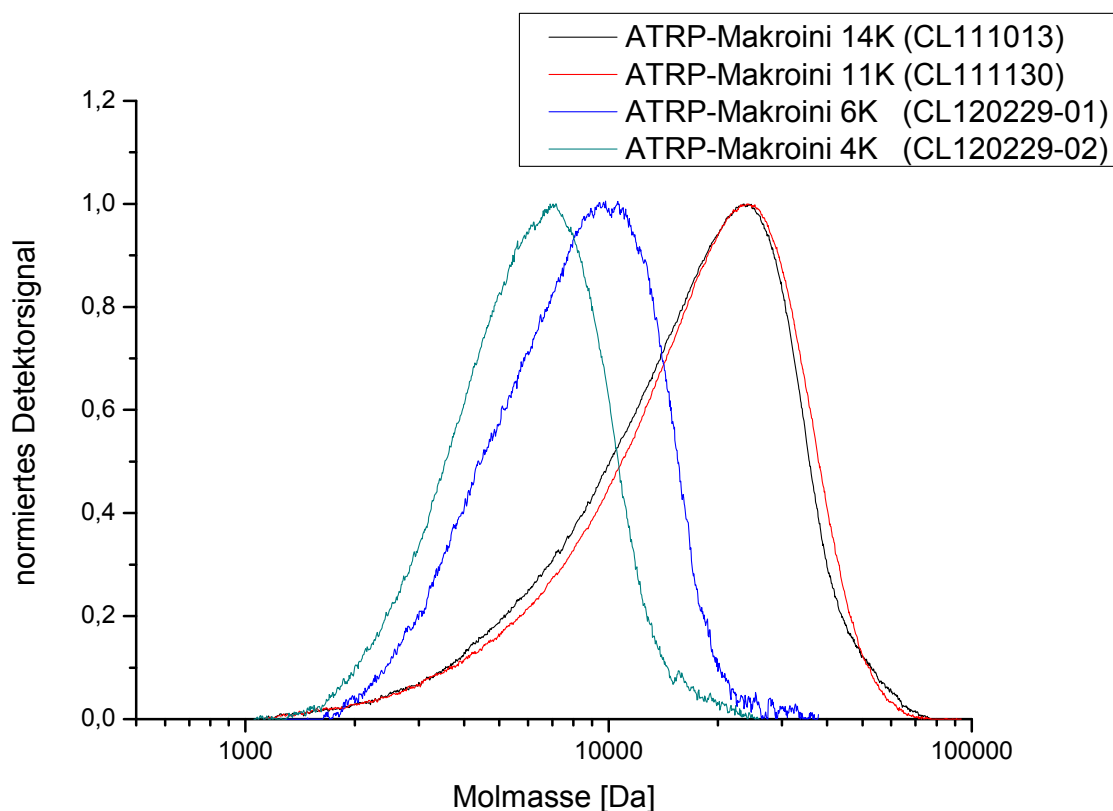


Abbildung 42: Molekulargewichtsverteilungen von ATRP-Makroinitiatoren
(GPC: DMF+LiBr, PS-Kalibration)

Die Molekulargewichtsverteilungen wurden, wie bei den beiden vorhergehenden Synthesestufen, mittels GPC mit DMF als Eluenten bestimmt. Auch hier wurde Lithiumbromid zugesetzt, um Aggregation der Endgruppen oder Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial zu vermeiden. Abbildung 42 zeigt die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen.

Versuch	Molekulargewicht via NMR	Molekulargewicht via GPC	Polydispersität (GPC)
CL111013	10.100 g/mol	13.400 Da	1,52
CL111130	12.400 g/mol	14.400 Da	1,51
CL120229-01	5.400 g/mol	6.900 Da	1,28
CL120229-02	4.200 g/mol	5.300 Da	1,24

Tabelle 7: Ermittelte Molekulargewichte von ATRP-Makroinitiatoren

Die Molekulargewichtsverteilungen entsprechen im Wesentlichen denen der beiden vorangegangenen Syntheseschritte. Dadurch wird nachgewiesen, dass auch bei dieser Reaktion die Polymerketten vollständig erhalten bleiben und die Endgruppe nur einen geringen Einfluss auf das Elutionsverhalten der Polymere bei der Chromatographie zeigt.

Die thermische Stabilität der erhaltenen Polymere wurde durch Thermogravimetrische Analyse im Temperaturbereich von 25-800 °C bei einer konstanten Heizrate von 10 °C/min bestimmt. In Abbildung 43 sind die erhaltenen Thermogramme dargestellt.

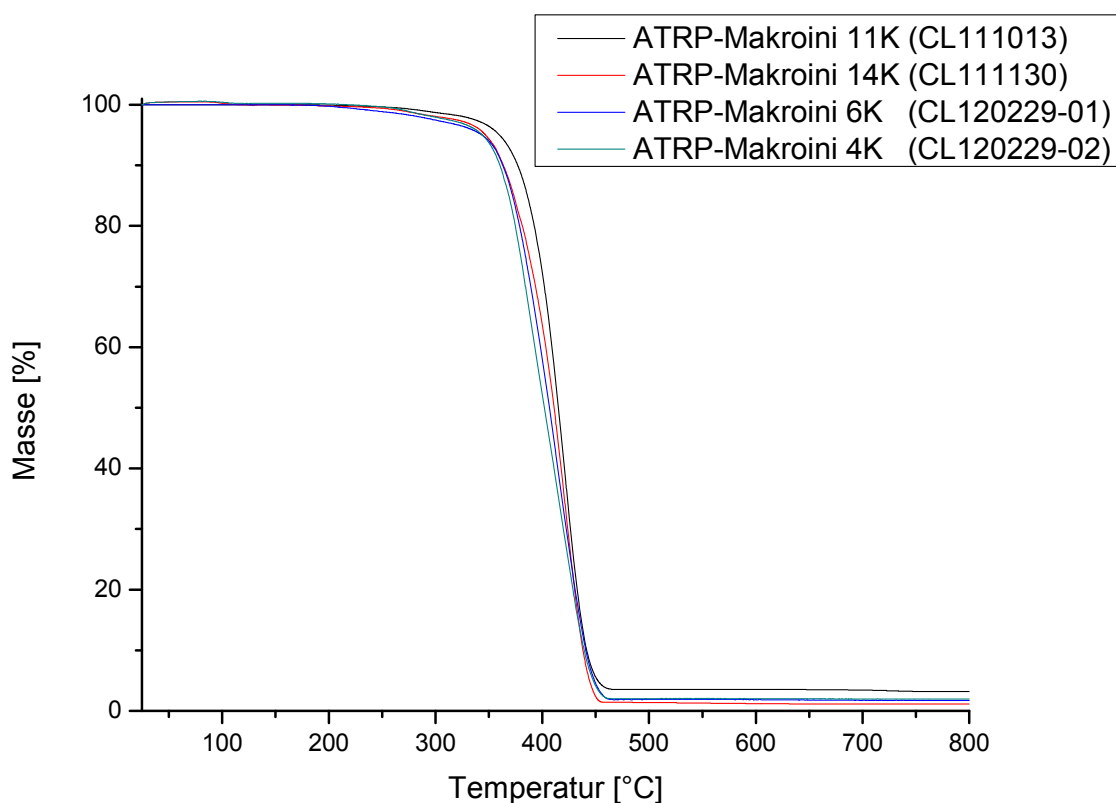


Abbildung 43: Thermogramme von ATRP-Makroinitiatoren (25-800 °C; 10 °C/min)

Versuch	5% Abbau ($T_{5\%}$)
CL111013	355°C
CL111130	350°C
CL120229-01	344°C
CL120229-02	344°C

Tabelle 8: 5% Abbau von ATRP-Makroinitiatoren

Die Werte für den 5% Abbau liegen etwas niedriger als bei den korrespondierenden hydroxyendfunktionalisierten Polymeren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die eingeführte Esterbindung eine niedrigere thermische Stabilität aufweist als die C-C-Bindungen des Polymerrückgrates und so bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen abgespalten wird. Für den vorgesehenen Einsatz des Polymeren zur Nanopartikelstabilisierung ist die thermische Stabilität jedoch ausreichend.

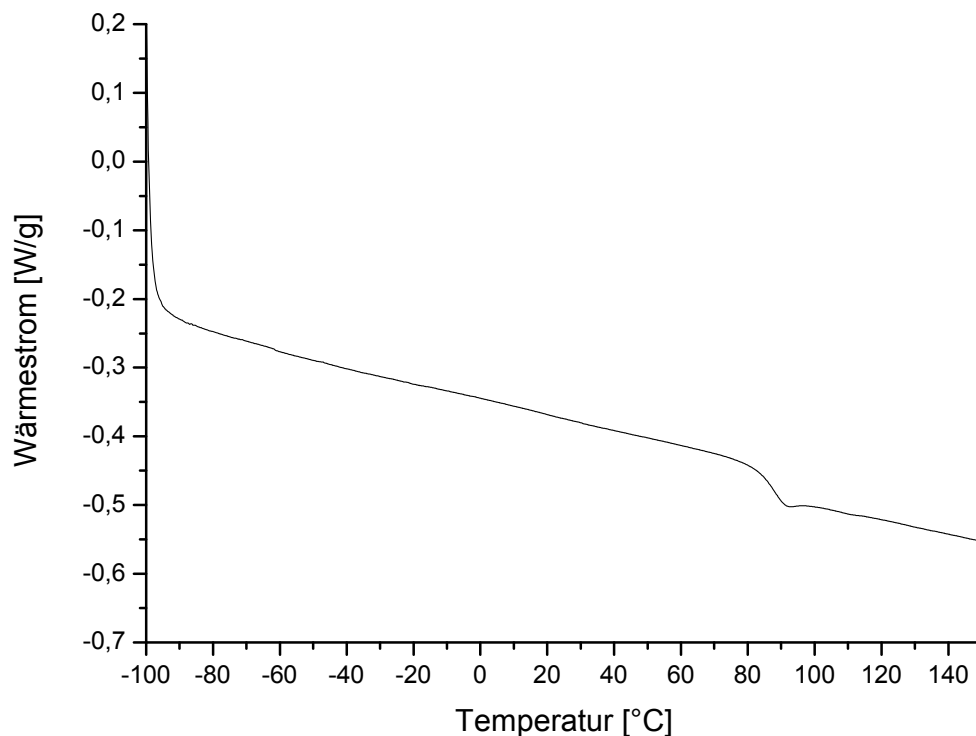


Abbildung 44: DSC des hergestellten ATRP-Makroinitiators
(CL120229-01, -100-150 °C, 10 °C/min)

Abbildung 44 zeigt beispielhaft das mittels DSC erhaltene Thermogramm von Versuch CL120229-01. Wie erwartet ist eine Glasübergangstemperatur zu erkennen. Die bestimmte Temperatur für den Glasübergang liegt mit 87 °C etwas niedriger als die des korrespondierenden hydroxyendfunktionalisierten Polymeren, jedoch höher als die des korrespondierenden TBDMS geschützten Polymeren. Aufgrund des niedrigen Molekulargewichtes ist auch hier die Glasübergangstemperatur niedriger als bei hochmolekularem Polystyrol.

4.2.6 ATRP von Hydroxyethylmethacrylat mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator

Um ein amphiphiles Diblockcopolymer zu erhalten, wurde der hergestellte Makroinitiator für die radikalische Atomtransferpolymerisation von Hydroxyethylmethacrylat verwendet.

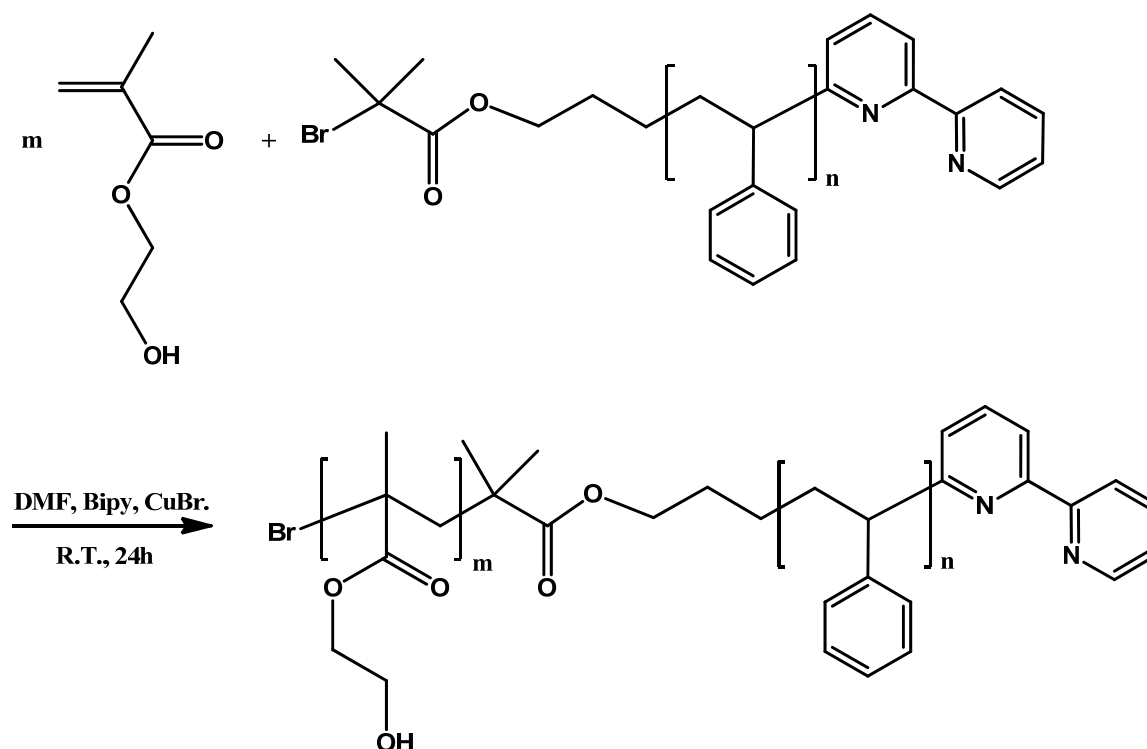


Abbildung 45: ATRP von HEMA mit Bipyridylendfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator

Dazu wurde zunächst der Makroinitiator, das Monomer und Bipyridin als Ligand des Kupferkatalysators unter Argonatmosphäre in trockenem DMF gelöst und die Reaktionsmischung entgast. Nach Zugabe von Kupfer(I)bromid im Argongegenstrom färbte sich die Reaktionslösung durch den entstehenden Katalysatorkomplex tief rot. Die Reaktion erfolgte binnen 48 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur. Zum Entfernen des Kupferkatalysators wurde die Reaktionslösung über eine Filtersäule aus neutralem Aluminiumoxid filtriert und anschließend aus Pentan gefällt. Nach dem Trocknen wurde so das Polymer als feines, weißes Pulver erhalten.

Das Produkt wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Das in Abbildung 46 dargestellte Spektrum stimmt mit dem für die Molekülstruktur erwarteten überein.

Durch Vergleich der Integrale der Repetiereinheiten kann das Blocklängenverhältnis bestimmt werden. Das molare Verhältnis der Repetiereinheiten von Polystyrol zu Poly(hydroxyethylmethacrylat) beträgt 1:3. Da das Molekulargewicht des eingesetzten Makroinitiators bekannt ist (ca. 10.200 g/mol) kann daraus das Molekulargewicht bestimmt werden. Das ermittelte Molekulargewicht beträgt ca. 47.000 g/mol.

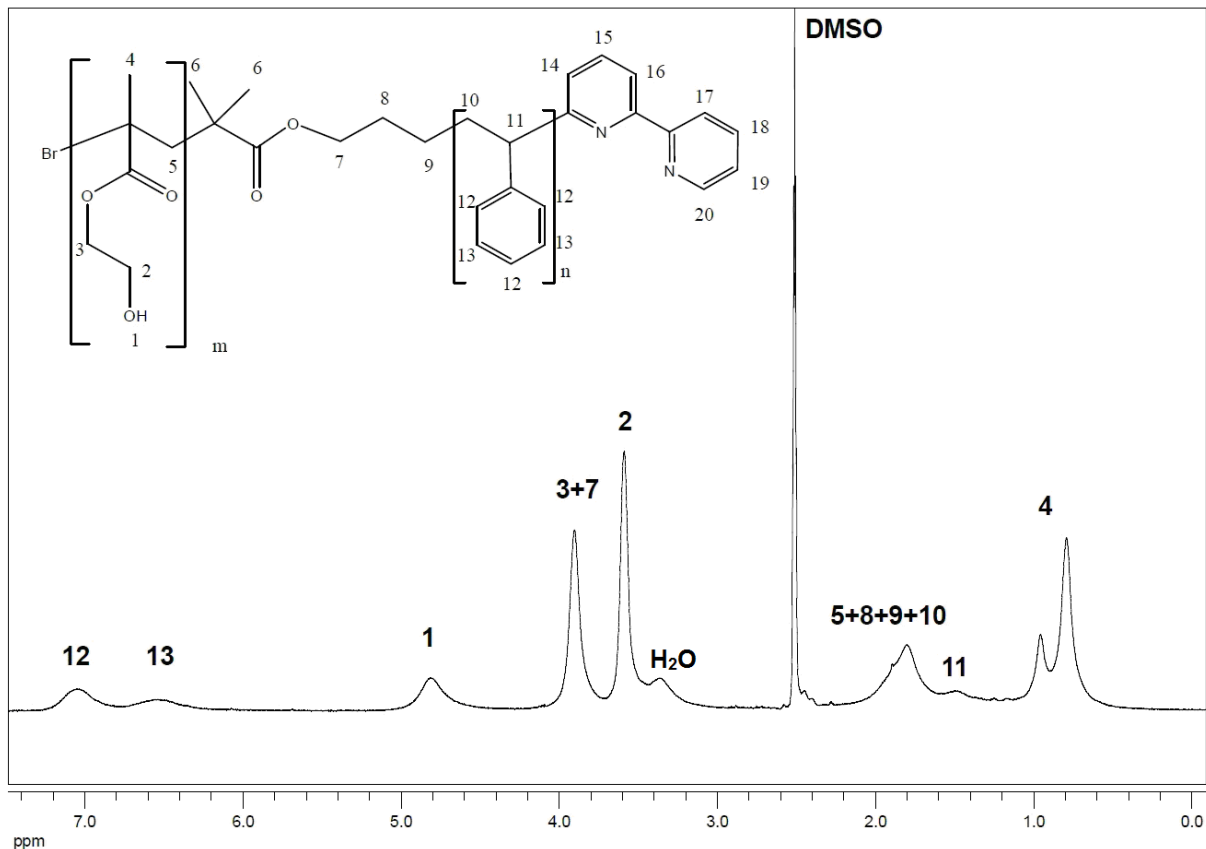


Abbildung 46: ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, DMSO- D_6) von Bipyridyl-
endfunktionalisiertem Poly(HEMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymer

Es konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation wie erwartet stattgefunden hat und das gewünschte Produkt erhalten wurde.

Lösungsversuche zeigten jedoch, dass das erhaltene Polymer nicht wie gewünscht in Wasser gelöst werden konnte. Aus diesem Grund wurde nach einem polareren Monomer gesucht welches mittels ATRP polymerisierbar ist.

4.2.7 ATRP von Oligo(ethylenglycol)methacrylat mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator

Oligo(ethylenglycol)methacrylat besitzt eine lange, polare Seitenkette mit mehreren Etherfunktionen. Deshalb zeigt dieses Monomer und das korrespondierende Polymer eine deutlich höhere Polarität und Wasserlöslichkeit als Hydroxyethylmethacrylat und dessen Polymer. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass dessen Blockcopolymer mit Polystyrol einen ausgeprägten amphiphilen Charakter zeigt.

Zur Synthese eines endfunktionalisierten amphiphilen Diblockcopolymeren wurde Oligo(ethylenglycol)methacrylat (OEGMA) über eine radikalische Atomtransferpolymerisation mit Hilfe des zuvor hergestellten ATRP-Makroinitiators polymerisiert.

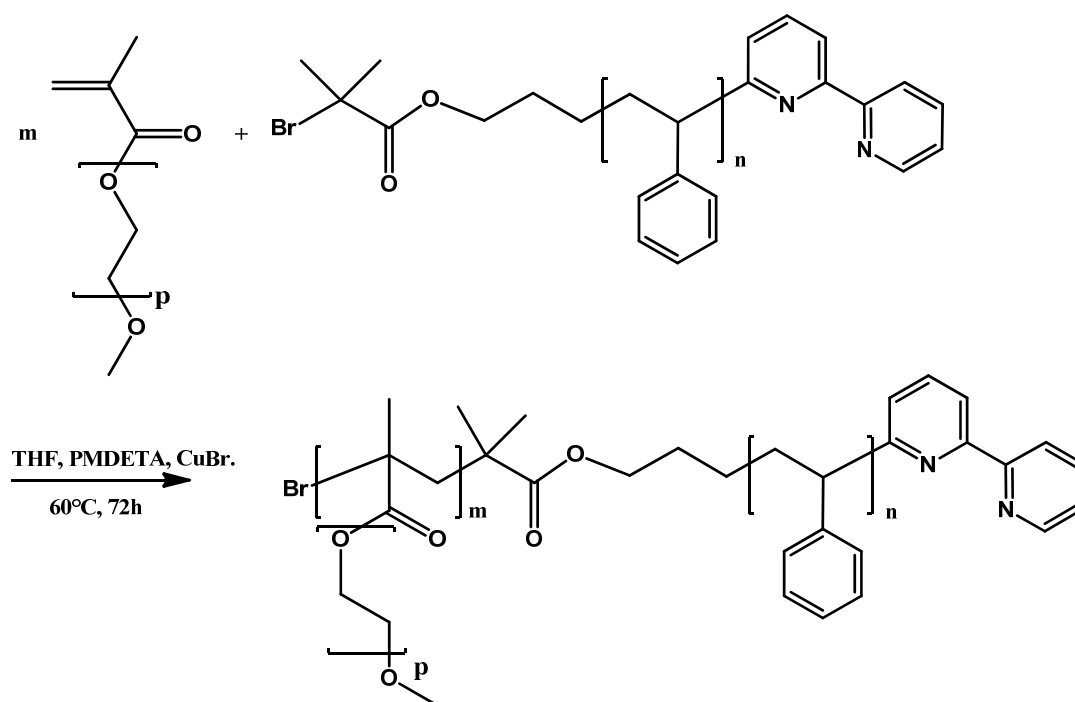


Abbildung 47: ATRP von OEGMA mit Bipyridylendfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator

Dazu wurde zunächst der Makroinitiator und Oligo(ethylenglycol)methacrylat unter Argonatmosphäre in trockenem THF gelöst und durch mehrmaliges Einfrieren und wieder Auftauen unter Vakuum entgast. Dann erfolgte die Zugabe von Kupfer(I)bromid und als Ligand PMDETA um den benötigten ATRP-Katalysator *in situ* in der Reaktionslösung zu bilden und die Lösung wurde erneut entgast. Anschließend erfolgte die Durchführung der Polymerisation bei einer Temperatur von 60 °C über einen Zeitraum von 72 h. Die erhaltene Lösung zeigte eine intensive

grüne Farbe, die auf den enthaltenen Kupferkatalysator zurückzuführen ist. Um diesen aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde die Lösung durch eine kurze Filtersäule mit neutralem Aluminiumoxid filtriert. Das erhaltene Polymer wurde aus kaltem Pentan ausgefällt und durch Zentrifugieren abgetrennt. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes des POEGMA-blocks zeigte das erhaltene Produkt eine klebrige, zähflüssige Konsistenz. Zur Überführung des Produktes in einen Rundkolben wurde dieses in THF wieder aufgenommen und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer und im Hochvakuum entfernt.

Es wurden mehrere Polymerproben hergestellt die sich durch die Kettenlänge der eingesetzten Makroinitiatoren und/oder die Blocklängenverhältnisse voneinander unterscheiden.

Bei Versuch CL120118-01 wurde ein Verhältnis der Molekulargewichte von Poly(OEGMA) zu Polystyrol von 1:1 gewählt. Es zeigte sich allerdings dass das erhaltene Polymer nicht wie gewünscht in Wasser dispergierbar war. Die Ansätze CL120218-03 und CL120302-01 besitzen ein Molekulargewichtsverhältnis von Poly(OEGMA) zu Polystyrol von 4:1 und zeigen die gewünschte Wasserdispersierbarkeit.

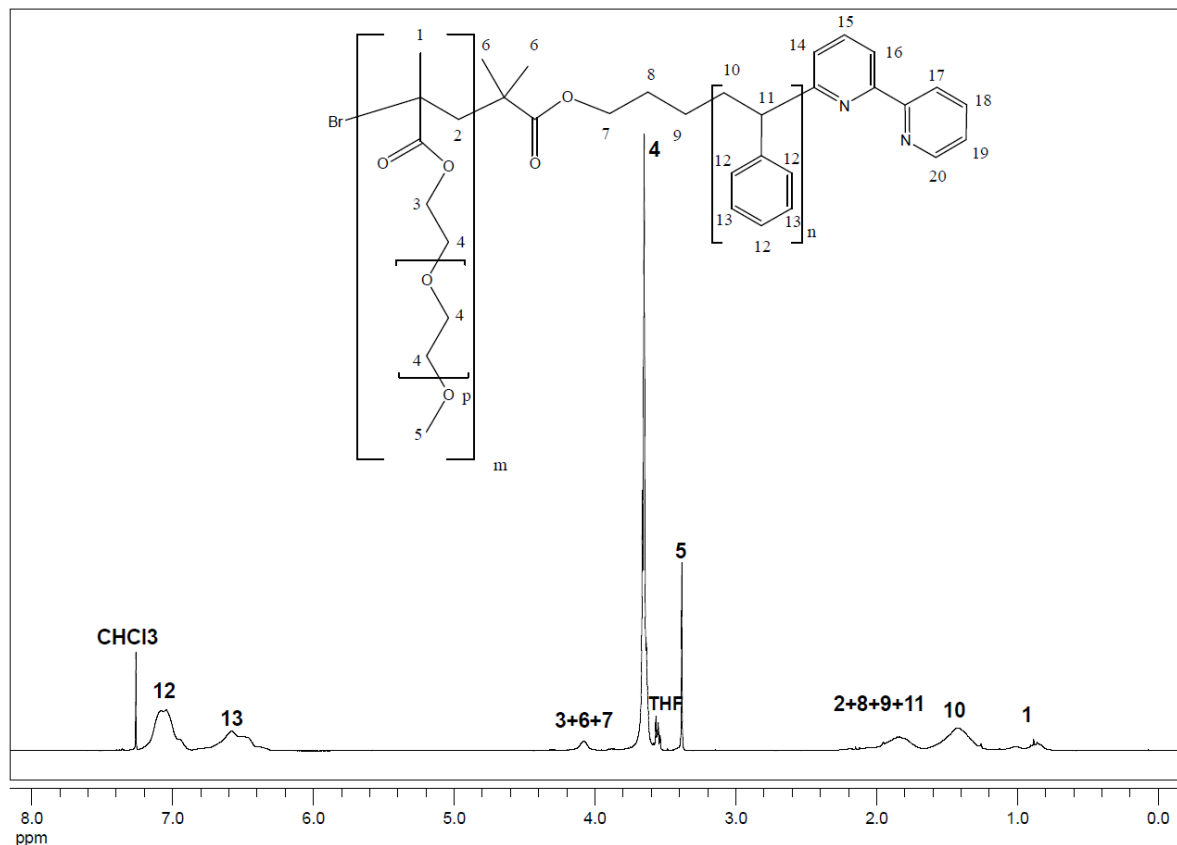


Abbildung 48: ¹H-NMR Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymer (CL120302-01)

Das erhaltene Produkt wurde kernresonanzspektroskopisch untersucht. Exemplarisch ist das erhaltene ^1H -NMR Spektrum von Versuch CL120302-01 in Abbildung 48 dargestellt.

Das Spektrum zeigt die Signale der Repetiereinheiten beider Polymerblöcke. Die Integrale dieser Signale können herangezogen werden, um die Blocklängenverhältnisse zu bestimmen. Da die Blocklängen der Polystyrolblöcke aus den vorangegangenen Stufen bekannt sind, können darüber auch die mittleren Molekulargewichte der erhaltenen Polymere berechnet werden.

Die Molekulargewichtsverteilungen wurden, wie bei den vorhergehenden Synthesestufen, mittels GPC mit DMF als Eluenten mit Lithiumbromidzusatz ermittelt. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind in Abbildung 49 dargestellt.

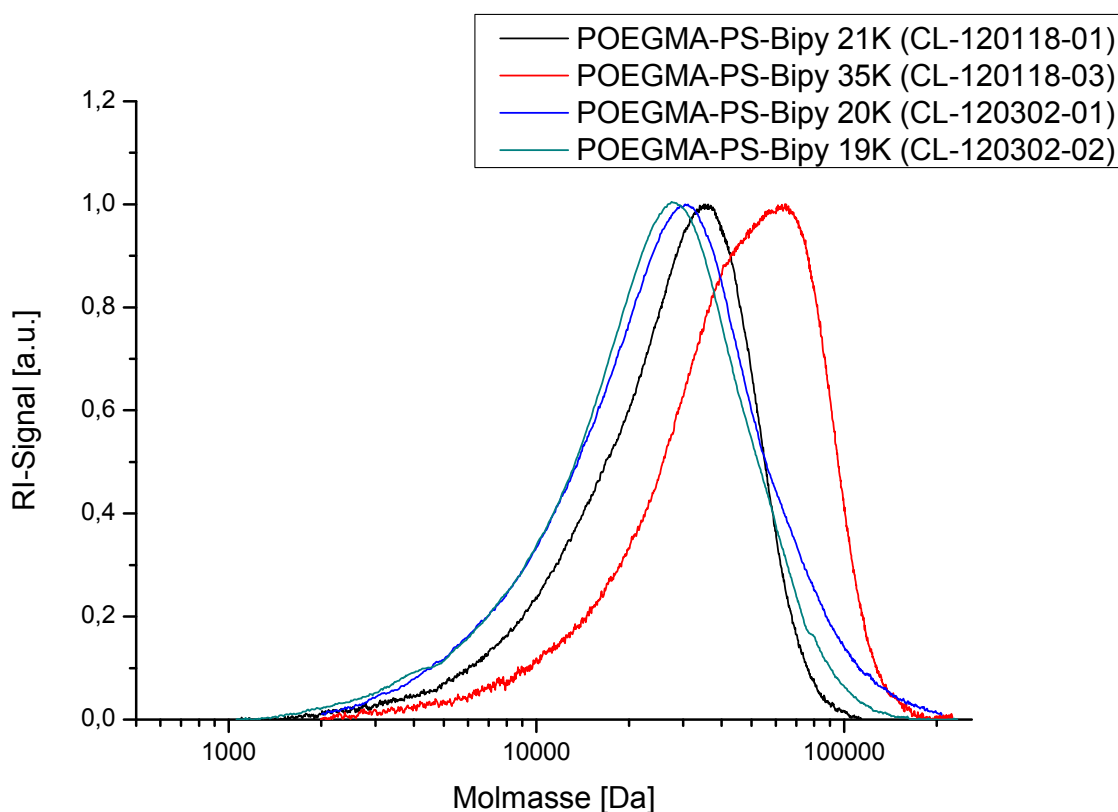


Abbildung 49: Molekulargewichtsverteilungen von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymeren (GPC: DMF+LiBr, PS-Kalibration)

Die Chromatogramme weisen monomodale Molekulargewichtsverteilungen auf. Dies zeigt dass nur das gewünschte Blockcopolymer erhalten wurde. Die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte der erhaltenen Polymere sind dementsprechend wie

erwartet höher als die der eingesetzten Makroinitiatoren. Die Absolutwerte der erhaltenen Molekulargewichte weichen jedoch von der Realität ab, da eine Polystyrol Kalibration zur Bestimmung herangezogen wurde, jedoch Poly(OEGMA) und Polystyrol unterschiedlich eluieren. Die erhaltenen Polydispersitäten entsprechen im Wesentlichen denen der eingesetzten Makroinitiatoren.

Versuch	Molekulargewicht via NMR	Molekulargewicht via GPC	Polydispersität (GPC)
CL120118-01	22.400 g/mol	21.200 Da	1,50
CL120118-03	53.400 g/mol	34.500 Da	1,53
CL120302-01	26.500 g/mol	20.500 Da	1,72
CL120302-02	20.700 g/mol	18.500 Da	1,66

Tabelle 9: Ermittelte Molekulargewichtsverteilungen von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-Polystyrol-Diblockcopolymeren

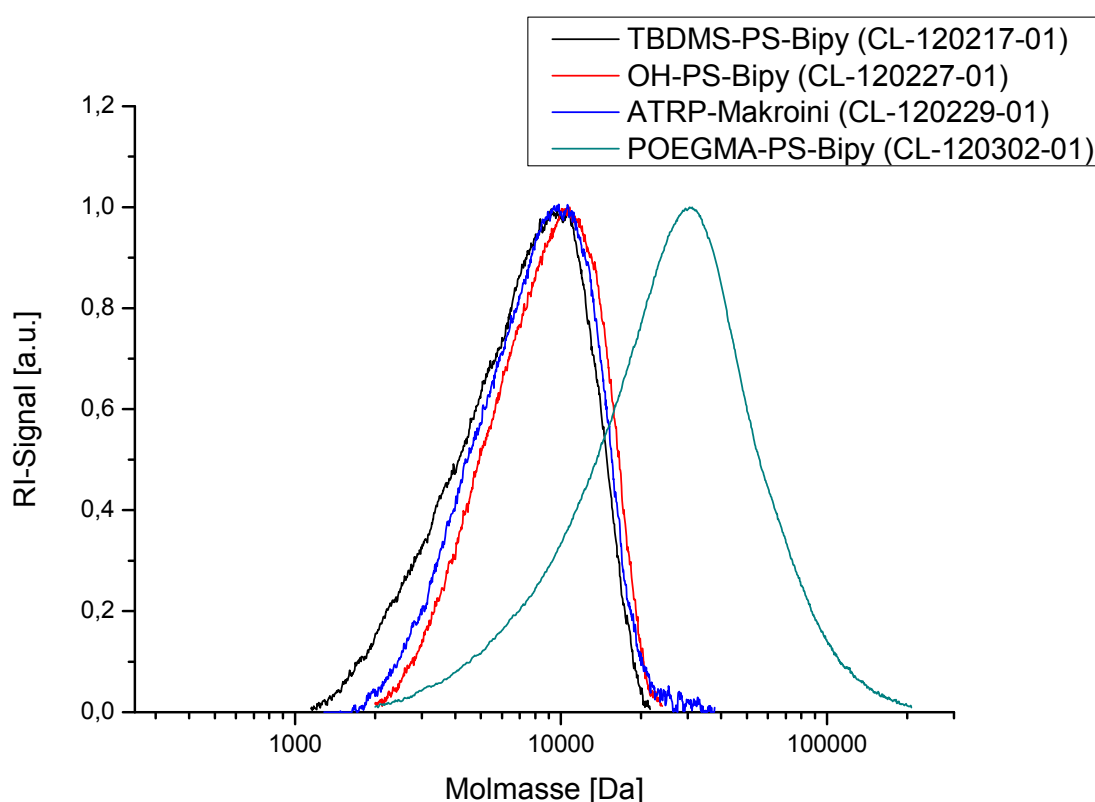


Abbildung 50: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Synthesestufen (GPC: DMF+LiBr, PS-Kalibration)

Zusätzlich wurden die durch GPC erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Synthesestufen miteinander verglichen. Abbildung 50 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen der Synthesestufen eines Ansatzes. Es wird erwartet, dass sich die Molekulargewichtsverteilungen des TBDMS-geschützten Polymers, des entschützten Polymers und des ATRP-Makroinitiators nur wenig voneinander unterscheiden, da sich diese Polymere lediglich durch die jeweilige Endgruppe unterscheiden. Wie erwartet zeigen sich diese Verteilungen fast identisch. Sowohl die ermittelten Werte für M_n als auch die Polydispersitäten unterscheiden sich kaum voneinander. Auch die Kurvenformen zeigen nur geringe Unterschiede. Dies lässt darauf schließen dass die Polymerendgruppe nur einen geringen Einfluss auf das Elutionsverhalten der Polymere bei der Messung hat. Das in der letzten Synthesestufe durch Polymerisation von OEGMA erhaltene Blockcopolymer weist hingegen ein deutlich höheres Molekulargewicht auf. Die Monomodale Molekulargewichtsverteilung dieses Polymeren deutet darauf hin, dass alle Makroinitiatormoleküle die Polymerisation initiiert haben und auch nur ein Initiierungsmechanismus vorliegt. Deswegen ist davon auszugehen dass der eingesetzte Makroinitiator vollständig zum gewünschten Blockcopolymer umgesetzt wurde und auch kein homopolymeres Poly(OEGMA) entstanden ist.

Von den erhaltenen Blockcopolymeren wurde, wie auch in den vorangegangenen Stufen, die thermische Stabilität mittels Thermogravimetrischer Analyse im Temperaturbereich 25-800 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min bestimmt.

Versuch	5% Abbau ($T_{5\%}$)
CL120118-01	338°C
CL120118-03	325°C
CL120302-01	334°C
CL120302-02	330°C

Tabelle 10: 5% Abbau von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymeren

Die erhaltenen Thermogramme sind in Abbildung 51 dargestellt.

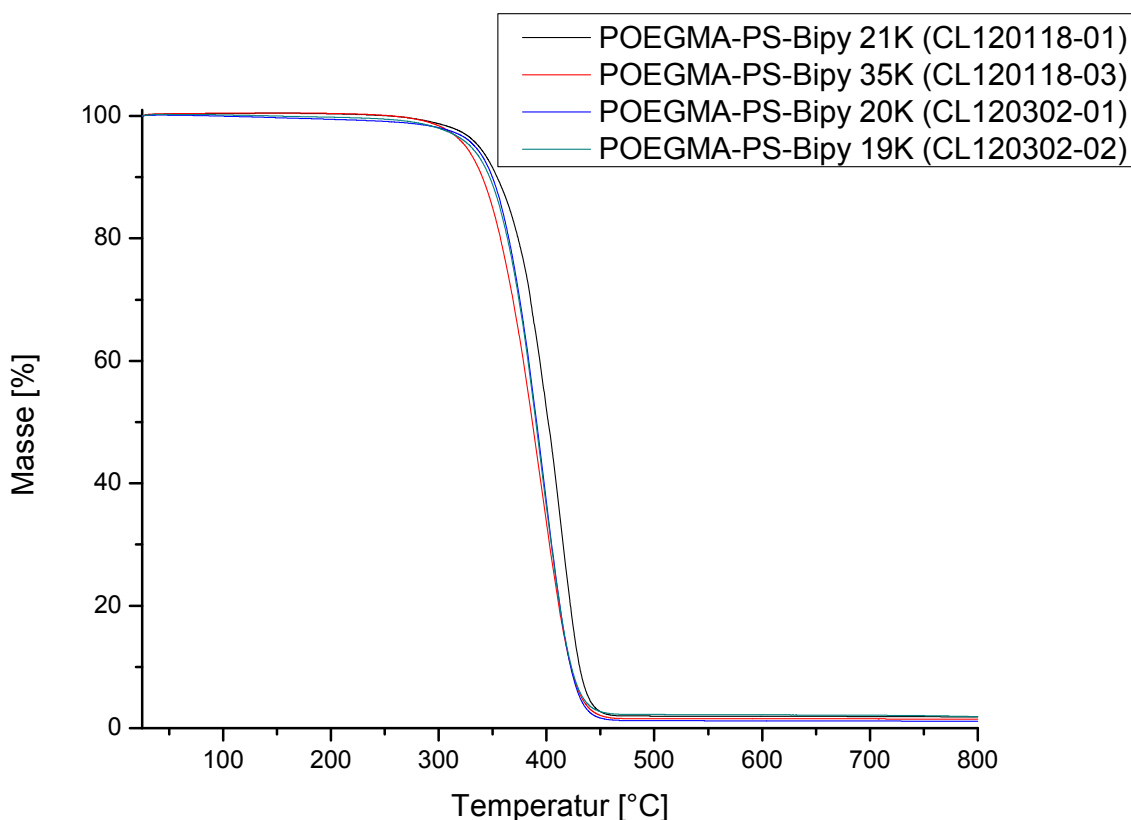


Abbildung 51: Thermogramme von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymeren (25-800 °C; 10 °C/min)

Im Vergleich zu den vorangegangenen Stufen zeigt das Blockcopolymer eine etwas niedrigere thermische Stabilität. Dies ist darauf zurückzuführen dass Poly(OEGMA) im Vergleich zu Polystyrol bereits bei niedrigeren Temperaturen thermischen Abbau zeigt. Die Werte für den 5% Abbau liegen ca. 20 °C niedriger als bei den korrespondierenden Makroinitiatoren. Der Abbau der einzelnen Polymerblöcke kann jedoch nicht unterschieden werden. Es zeigt sich jeweils nur eine einzige Abbaustufe die sich im Vergleich zu den Makroinitiatoren jedoch über einen breiteren Temperaturbereich spannt.

Weitere thermische Eigenschaften wurden mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) bestimmt. Untersucht wurde der Temperaturbereich von -100 °C-200 °C mit Heiz- und Kühlraten von 10 °C/min. In Abbildung 52 ist exemplarisch die zweite Aufheizkurve des Thermogrammes von CL120118-03 dargestellt.

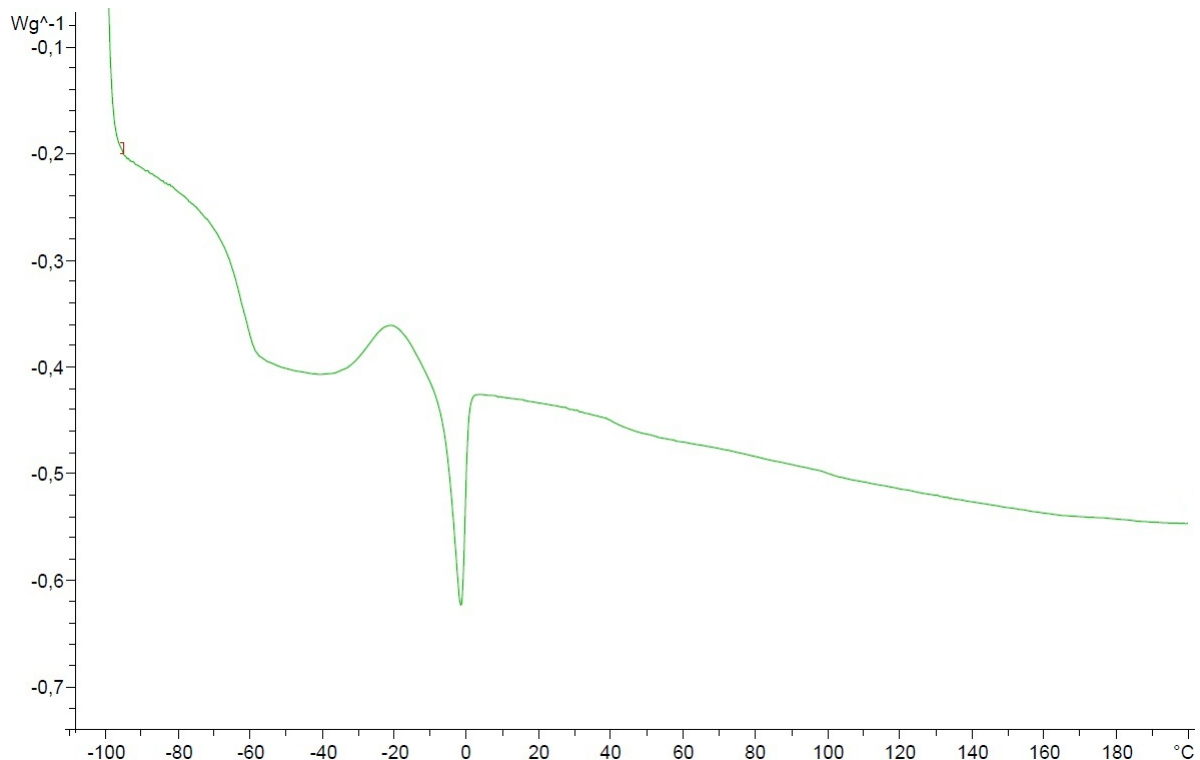


Abbildung 52: DSC von Bipyridyl-endfunktionalisiertem Poly(OEGMA)-*b*-Polystyrol-Diblockcopolymeren (POEGMA-*b*-PS-Bipy 35K, -100-200 °C, 10 °C/min)

Das Thermogramm zeigt einen sehr ausgeprägten Glasübergang bei -64 °C welcher auf die Oligo(ethylenglycol)-Seitenketten des Poly(OEGMA)-Polymerblocks zurückzuführen ist. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist ein Rekristallisationspunkt bei -22 °C und ein Schmelzpunkt bei -2 °C. Beides wird ebenfalls durch die Seitenketten des Poly(OEGMA)-Block hervorgerufen. Aufgrund der niedrigen Schmelztemperatur zeigen die Proben bei Raumtemperatur eine zähflüssige Konsistenz.

Ein Glasübergang des Polystyrols bei ca. 100 °C ist nur andeutungsweise zu erkennen. Ein ähnlich schwacher Glasübergang kann bei ca. 40 °C beobachtet werden und könnte durch das Polymerrückgrat des Poly(OEGMA)-blocks hervorgerufen werden.

Wie erwartet, zeigten die erhaltenen Polymere eine gute Wasserdispersierbarkeit. Aufgrund des amphiphilen Charakters lag die Vermutung nahe dass das Polymer in wässriger Dispersion micellare Strukturen ausbildet.

Um die Morphologie der Polymere in wässriger Dispersion zu untersuchen wurden Kryo-TEM-Aufnahmen angefertigt. Zwei der erhaltenen Bilder in unterschiedlicher Vergrößerung von CL120302-01 sind in Abbildung 53 dargestellt.

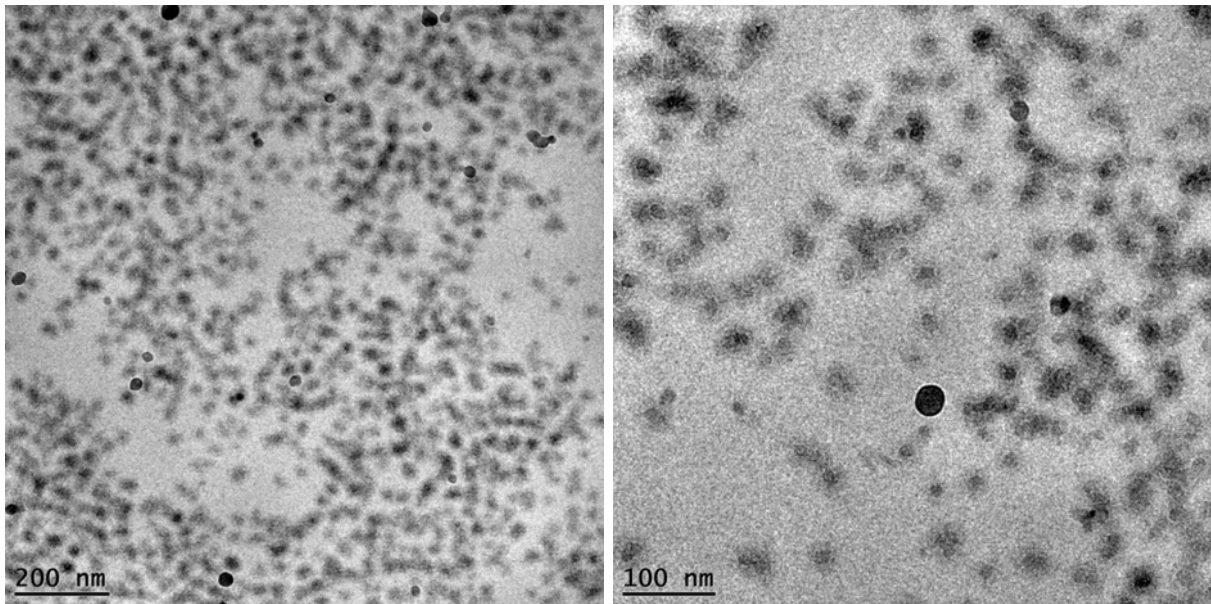


Abbildung 53: Kryo-TEM Aufnahmen von Polystyrol-*b*-Poly(OEGMA)
Blockcopolymermicellen (CL120302-01)

Um die Struktur der Micellen bei der Probenvorbereitung zu erhalten, war es nötig bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur der OEGMA Seitenkette des Polymeren zu arbeiten, da ansonsten beim Trocknen der Probe Filmbildung eintritt. Die erhaltenen Bilder zeigen deutlich Blockcopolymermicellen mit einer Größe um 30 nm. Um die Größenverteilung zu bestimmen, wurden 100 Micellen ausgemessen. Das erhaltene Histogramm ist in Abbildung 54 gezeigt.

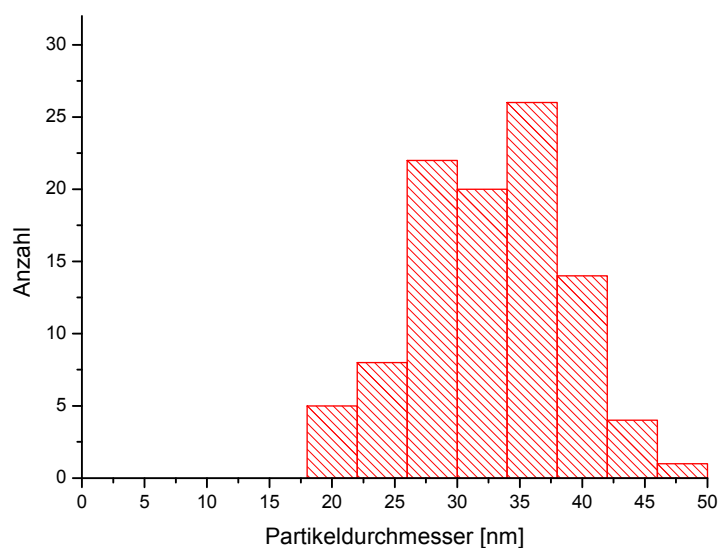


Abbildung 54: Histogramm der Größenverteilung der Polystyrol-Poly(OEGMA)
Blockcopolymermicellen (CL120302-01)

Es wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser von $32,7 \pm 5,9$ nm bestimmt.

Aufgrund des unterschiedlichen Kontrastes von Polystyrol und Poly(OEGMA) ist deutlich zu erkennen, dass es sich um Kern-Hülle-Partikel handelt.

4.3 Palladiumnanopartikel in Polymerhülle

Die Herstellung von Palladiumnanopartikeln in Polymerhülle erfolgte durch *in situ* Reduktion von Palladiumsalz. Zur Stabilisierung der dabei entstehenden Nanopartikel wurden die zuvor hergestellten amphiphilen Blockcopolymere eingesetzt.

Mit Hilfe der *in situ* Reduktion können besonders kleine Nanopartikel mit Durchmessern im unteren einstelligen Nanometerbereich erhalten werden. Die Herstellung möglichst kleiner Nanopartikel ist in diesem Fall wünschenswert, da diese u. a. aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses eine besonders hohe Reaktivität zeigen welche für eine gute Katalysatoreffizienz notwendig ist.

4.3.1 Palladiumnanopartikel in Polyethlenoxid-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin-Triblockcopolymerhülle

Als erstes Modellsystem zur Herstellung von Palladiumnanopartikeln mit amphiphiler Doppelhülle wurde die Reduktion von Palladium(II)acetat mit Superhydrid® (Lithiumtriethylborohydrid) in einer Lösung von Polyethlenoxid-*b*-Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin-Triblockcopolymer betrachtet.

Ähnliche Synthesen von Poly-4-vinylpyridin stabilisierten Palladiumnanopartikel wurden bereits in der Literatur beschrieben. So berichteten Klingelhöfer *et al.* über Polystyrol-*b*-Poly-4-vinylpyridin stabilisierte Palladiumnanopartikel durch *in situ* Reduktion.^[27] Im Gegensatz zu der bereits literaturbekannten Partikelsynthese wurde hier jedoch ein amphiphiles Blockcopolymer eingesetzt, um wasserdispergierbare Partikel zu erhalten.

Zur Partikelsynthese wurde zunächst das Blockcopolymer in trockenem Toluol gelöst. Dabei bildete sich eine kolloidale Lösung aus Blockcopolymermicellen, da der Poly(ethylenoxid)- und der Polystyrolblock gut, der Poly-4-vinylpyridinblock jedoch nur schlecht in Toluol löslich sind. Danach wurde das Palladium(II)acetat zugegeben und unter Rühren in der Reaktionsmischung gelöst.

Dabei diffundiert das Salz in die Blockcopolymermicellen hinein, wo die Palladiumionen an den Poly-4-vinylpyridinblock koordinieren können. Auf diese Weise findet die darauf folgende Reduktion der Ionen bereits in einer Umgebung statt, die zur Stabilisierung der entstehenden Nanopartikel geeignet ist. So können sehr kleine Nanopartikel im unteren einstelligen Nanometerbereich erhalten werden. Zur Reduktion wurde dann frisches Superhydrid® schnell zugegeben wobei sich die Lösung schlagartig dunkelbraun bis schwarz färbte. Die sehr intensive Färbung ist dabei auf die starke Plasmonenresonanz der erhaltenen Palladiumnanopartikel zurückzuführen.

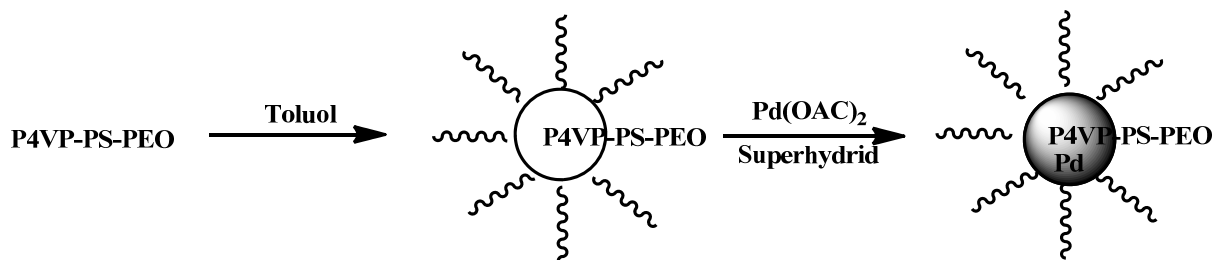


Abbildung 55: Synthese von Palladiumnanopartikeln in PEO-*b*-PS-*b*-P4VP Triblockcopolymerhülle.

Zur Bestimmung der Partikelgröße und Morphologie wurden Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop angefertigt.

Zur Vorbereitung der Proben wurde ein Teil der erhaltenen Partikeldispersion verdünnt und mit einer Kanüle vorsichtig ein Tropfen auf ein mit Graphit beschichtetes TEM-Grid abgesetzt und im Luftstrom des Abzuges getrocknet.

In Abbildung 56 sind zwei der erhaltenen TEM-Aufnahmen gezeigt. Im linken Bild ist eine Übersichtsaufnahme zu sehen, welche zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung herangezogen werden kann. Das rechte Bild zeigt eine hochauflösende Aufnahme der Partikel, auf der die Gitternetzebenen der Partikel zu erkennen sind.

Auf den TEM Aufnahmen sind die erhaltenen Palladiumnanopartikel deutlich zu erkennen.

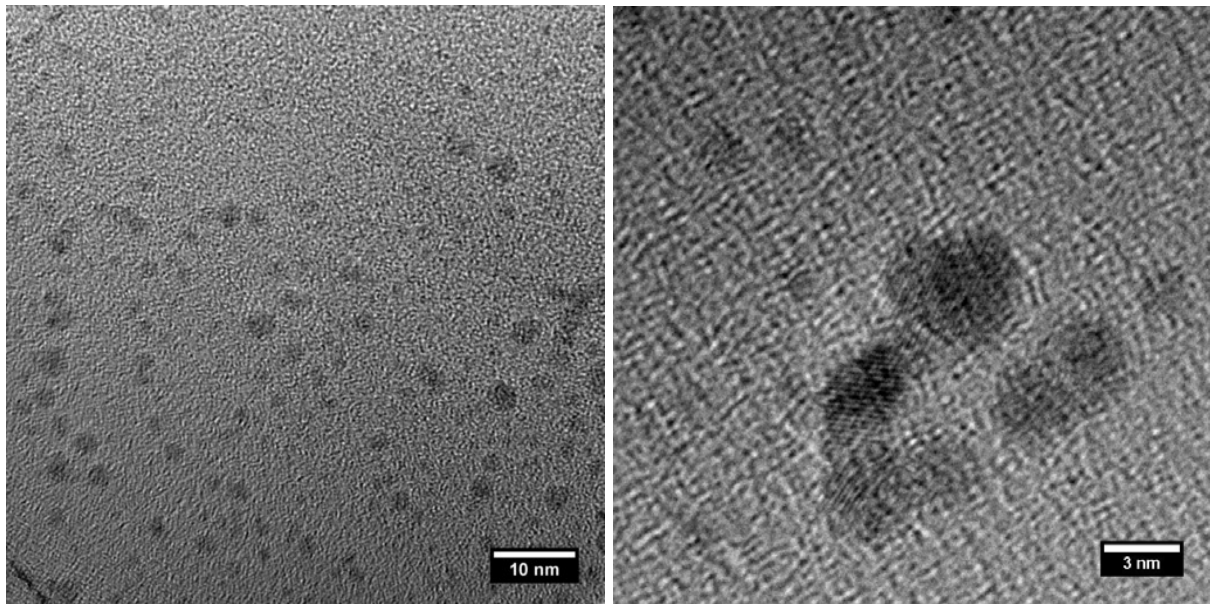


Abbildung 56: TEM Aufnahmen von Palladiumnanopartikeln in PEO-*b*-PS-*b*-P4VP Hülle (CL101101)

Die Partikel zeigen eine sphärische Morphologie und sind nur vereinzelt aggregiert. Die Polymerhülle der Partikel kann jedoch auf diese Weise nicht betrachtet werden, da das Polymer bei der Probenvorbereitung verfilmt. Mit Hilfe der Übersichtsaufnahmen wurde die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Dazu wurden die Durchmesser von 100 Partikeln gemessen. Das daraus erhaltene Histogramm ist in Abbildung 57 gezeigt.

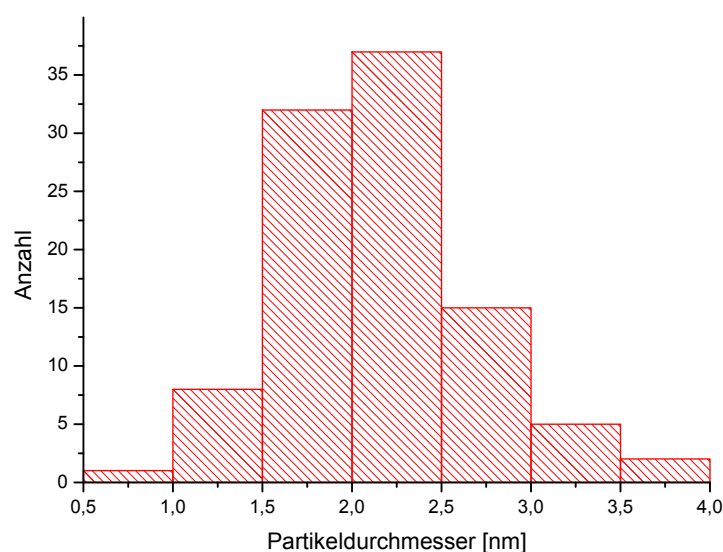


Abbildung 57: Histogramm der Größenverteilung von Palladiumnanopartikeln in PEO-*b*-PS-*b*-P4VP Hülle (CL101101)

Es wurde ein mittlerer Durchmesser des Palladiumkerns von $2,15 \pm 0,53$ nm bestimmt.

4.3.2 Palladiumnanopartikel in Poly(oligo(ethylenglycol)-methacrylat)-*b*-Polystyrol-Bipy Hülle

Als zweites System zur Herstellung von Palladiumnanopartikeln wurden Partikel betrachtet die mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol-*b*-Poly(oligo(ethylenglycol)methacrylat) stabilisiert sind. Auch hier erfolgt die Partikelsynthese durch *in situ* Reduktion von Palladium(II)acetat mit Superhydrid®.

Dazu wurde das vorher hergestellte Blockcopolymer in trockenem Toluol gelöst, zu der erhaltenen Lösung das Palladium(II)acetat gegeben und unter Rühren gelöst.

Die Palladiumionen können dabei bereits an die Bipyridin Endgruppen koordinieren, sodass die entstehenden Partikel bei der Reduktion bereits in einer chemischen Umgebung vorliegen, die zu deren Stabilisierung geeignet ist. Dabei entstand eine blassgelbe Lösung, zu der dann zur Reduktion schnell Superhydrid® zugegeben wurde. Dabei färbte sich die Lösung sofort intensiv schwarz, was die Bildung der Nanopartikel anzeigt.

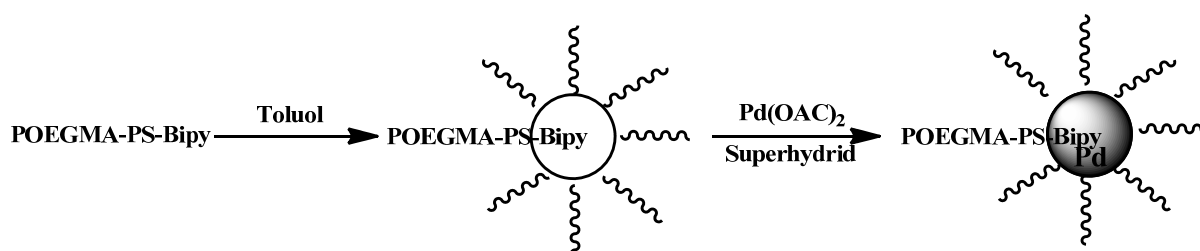


Abbildung 58: Synthese von Palladiumnanopartikeln in POEGMA-*b*-PS-Bipy Blockcopolymerhülle

Um zu bestimmen welche Menge an Nanopartikeln durch das Polymer stabilisiert werden kann, wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Einsatzmengen an Palladium durchgeführt. Dabei wurden, relativ zum verwendeten Polymer, 9, 18 und 37 Äquivalente an Palladium eingesetzt.

Der Ansatz mit 37 Äquivalenten an Palladium zeigte dabei bereits bei der Reduktion die Bildung von Palladiumschwarz das aus der Lösung ausfiel. Bei der Verwendung

von 18 Äquivalenten Palladium bildete sich nach einigen Minuten ebenfalls ein Bodensatz an Palladiumschwarz. Die Dispersion mit 9 Äquivalenten Palladium hingegen war stabil und wies auch nach mehreren Wochen keinen Bodensatz auf. Folglich wird das Palladium also vollständig und über lange Zeit stabil in Dispersion gehalten, sodass davon auszugehen ist, dass das eingesetzte Palladium komplett in Form von Nanopartikeln in Dispersion vorliegt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde dieser Ansatz zur weiteren Analytik und zur Durchführung der Katalyseexperimente ausgewählt.

Zunächst wurden Morphologie und Größe der Partikel mit Hilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Zur Probenvorbereitung wurde ein Tropfen der toluolischen Lösung auf einem mit Graphit beschichteten TEM-Grid abgesetzt und im Luftstrom des Abzuges getrocknet.

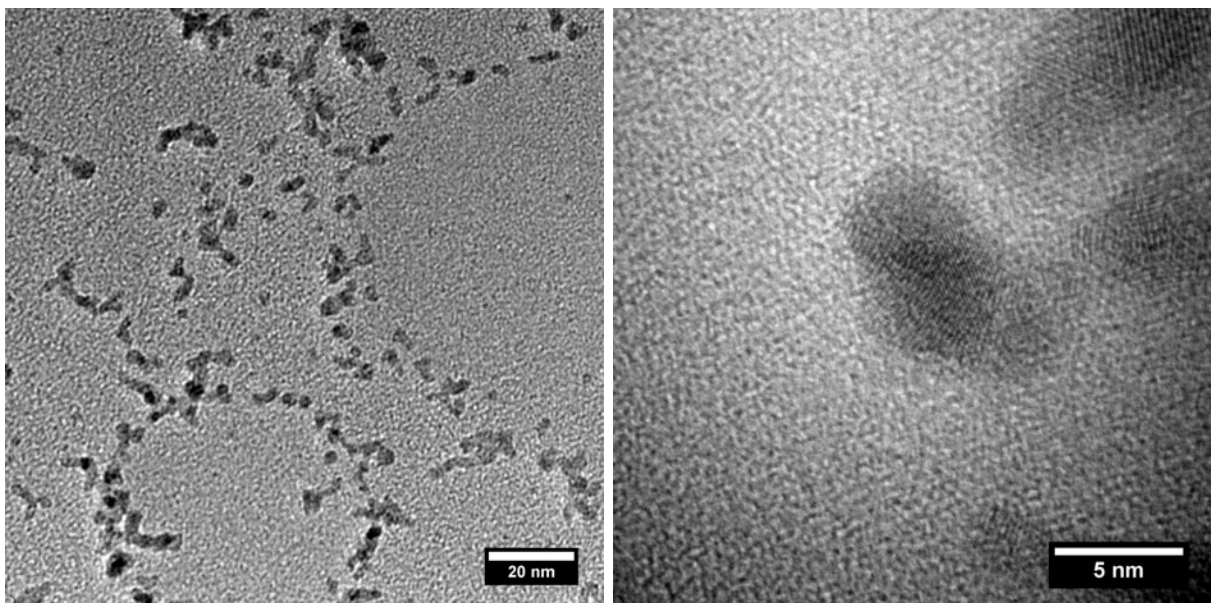


Abbildung 59: TEM Aufnahmen von Palladiumnanopartikeln in POEGMA-*b*-PS-Bipy Hülle (CL120322-01)

Abbildung 59 zeigt zwei erhaltene TEM-Aufnahmen. Im linken Bild ist dabei eine Übersichtsaufnahme gezeigt, während im rechten Bild eine hochauflösende Aufnahme zu sehen ist. Im hochauflösenden Bild sind die Gitternetzebenen der Partikel gut zu erkennen. Der Netzebenenabstand beträgt $2,2 \text{ \AA}$ was dem [111] Reflex des Palladiums entspricht (Lit.: $2,248 \text{ \AA}$)^[65]

Die Partikel zeigen eine sphärische Morphologie, zum Teil sind jedoch 2-4 Nanopartikel miteinander aggregiert. Diese Aggregation zeigt eine Anisotropie. Die

Partikel sind entlang einer Vorzugsrichtung aggregiert, was zur Ausbildung von „wurmformigen“ Strukturen führt. Dieses Verhalten wurde in der Arbeitsgruppe bereits von Dr. Bokern bei der Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol beobachtet.^[45]

Der Großteil der Partikel liegt jedoch in nichtaggregierter Form vor. Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden die Durchmesser nichtaggregierter, sphärischer Nanopartikel herangezogen.

Das erhaltene Histogramm ist in Abbildung 60 dargestellt.

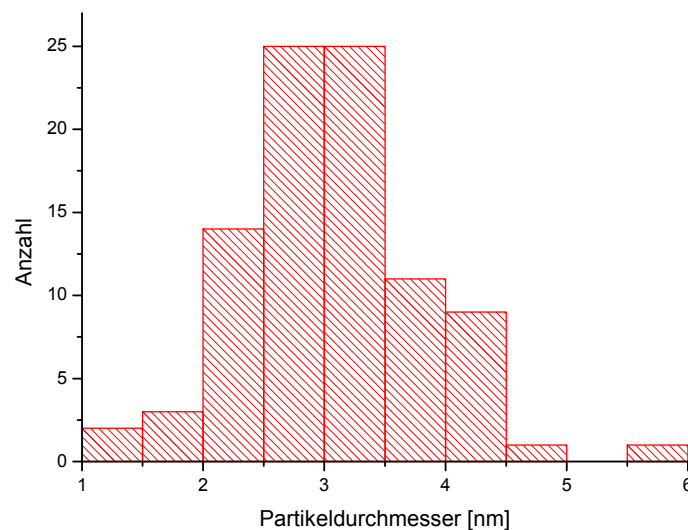


Abbildung 60: Histogramm der Größenverteilung von Palladiumnanopartikeln in POEGMA-PS-Bipy Hülle (CL120322-01)

Der mittlere Durchmesser des Palladiumkerns der erhaltenen Partikel beträgt $3,06 \pm 0,73$ nm. Auf den TEM Aufnahmen aus toluolischer Lösung bei Raumtemperatur ist jedoch die Polymerhülle der Partikel nicht zu erkennen, da das Polymer unter diesen Bedingungen zu einer gleichmäßigen Schicht verfilmt. Um den Aufbau der Polymerhülle in wässriger Dispersion zu untersuchen wurden, wie schon von dem reinen Polymer (vgl. Kapitel 4.2.7), Kryo-TEM Aufnahmen von Dispersionen der Partikel in Wasser angefertigt.

Zwei der erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 61 gezeigt.

Die Kryo-TEM Aufnahmen zeigen dabei deutlich sowohl die Palladiumnanopartikel als auch deren Polymerhülle. Die Palladiumpartikel befinden sich dabei im Inneren der Polymerpartikel. Der Kontrast zwischen der hydrophilen äußeren und der hydrophoben inneren Polymerhülle ist auf diesen Bildern zwar nur schwach, aber doch

erkennbar. Auf den Bildern sind die Palladiumnanopartikel als schwarze Punkte im Inneren der Kern-Hülle Polymerpartikel zu sehen.

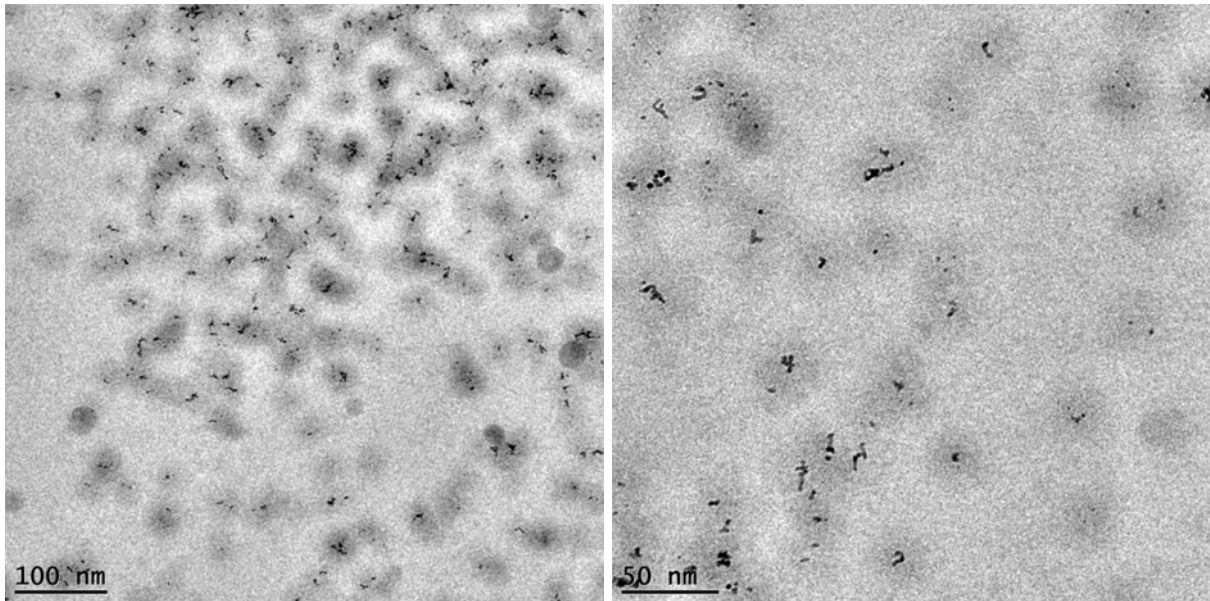


Abbildung 61: Kryo-TEM Aufnahmen von Palladiumnanopartikeln in POEGMA-PS-Bipy Hülle (CL120322-01)

Der Durchmesser der Polymerpartikel wurde durch Messung der Partikel auf den TEM-Aufnahmen bestimmt. Dabei wurden aus 100 Partikeln der mittlere Durchmesser und die Standardabweichung bestimmt. Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt $34,50 \pm 5,90$ nm. Das erhaltene Histogramm ist in Abbildung 62 dargestellt.

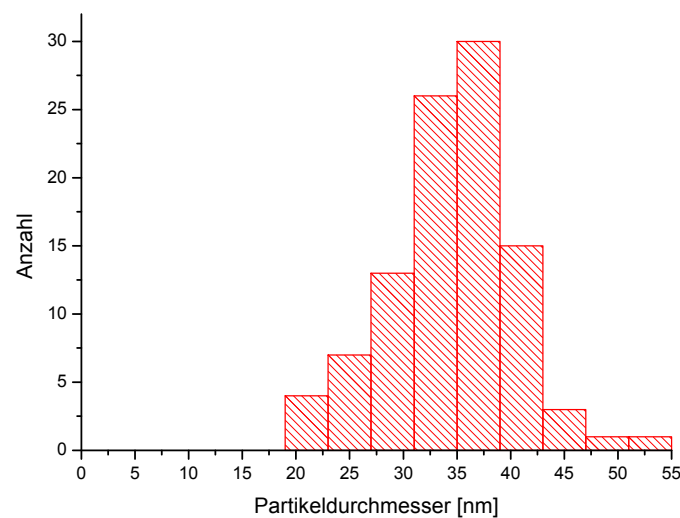


Abbildung 62: Histogramm der Größenverteilung von POEGMA-PS-Bipy Partikeln mit Palladiumnanopartikeln in wässriger Dispersion (CL120322-01)

Der Gesamtpartikeldurchmesser entspricht im Wesentlichen dem der reinen Polymerpartikel.

Eine weitere Möglichkeit die Partikelgröße zu bestimmen, bietet die Dynamische Lichtstreuung. Dabei wurde der hydrodynamische Durchmesser in wässriger Dispersion bestimmt. In Abbildung 63 ist die erhaltene Partikelgrößenverteilung nach der Streuintensität dargestellt.

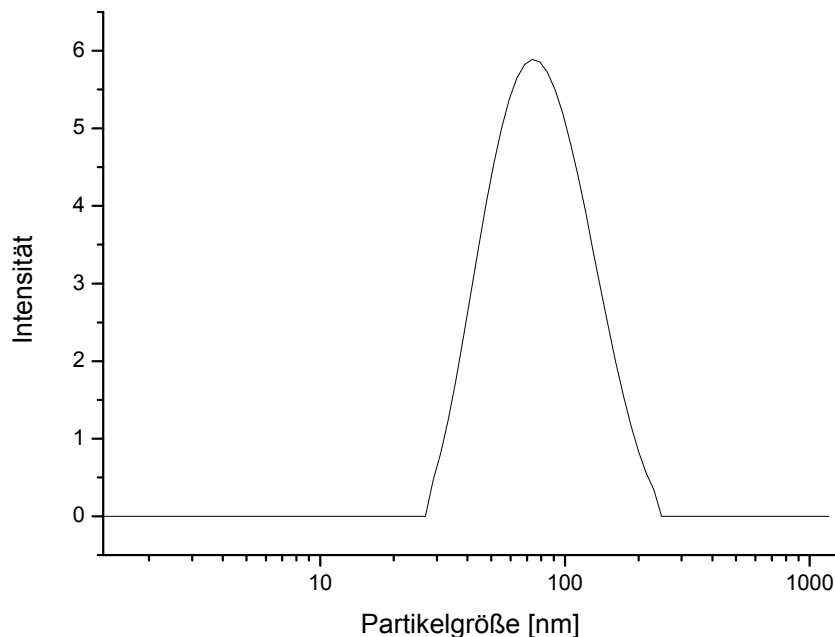


Abbildung 63: Intensitätsverteilung der Partikelgröße von POEGMA-PS-Bipy Partikeln (CL120322-01) mit Palladiumnanopartikeln in wässriger Dispersion ermittelt durch DLS

Dabei wurde eine Partikelgröße von $85,5 \pm 39,1$ nm bestimmt. Der erhaltene Wert ist deutlich größer als die gemessenen Durchmesser in den Kryo-TEM Aufnahmen, was mehrere Gründe hat: Zum einen wird in der Dynamischen Lichtstreuung der hydrodynamische Durchmesser bestimmt, während im TEM eine gefriergetrocknete Probe betrachtet wird. Aufgrund der Quellung der Partikel im Lösemittel erwartet man also, größere Partikel zu beobachten. Zum anderen beobachtet man in der Lichtstreuung eine breitere Größenverteilung. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein geringer Teil der Partikel in aggregierter Form vorliegt. Da große Partikel eine überproportional höhere Streuintensität zeigen als kleine Partikel, reicht bereits

ein sehr kleiner Anteil an Aggregaten aus, um eine deutliche Verbreiterung der Verteilung zu erhalten.

Um die Plasmonenresonanz der Partikel wellenlängenabhängig zu betrachten, wurde ein UV-Vis-Spektrum einer wässrigen Partikeldispersion angefertigt. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 64 gezeigt.

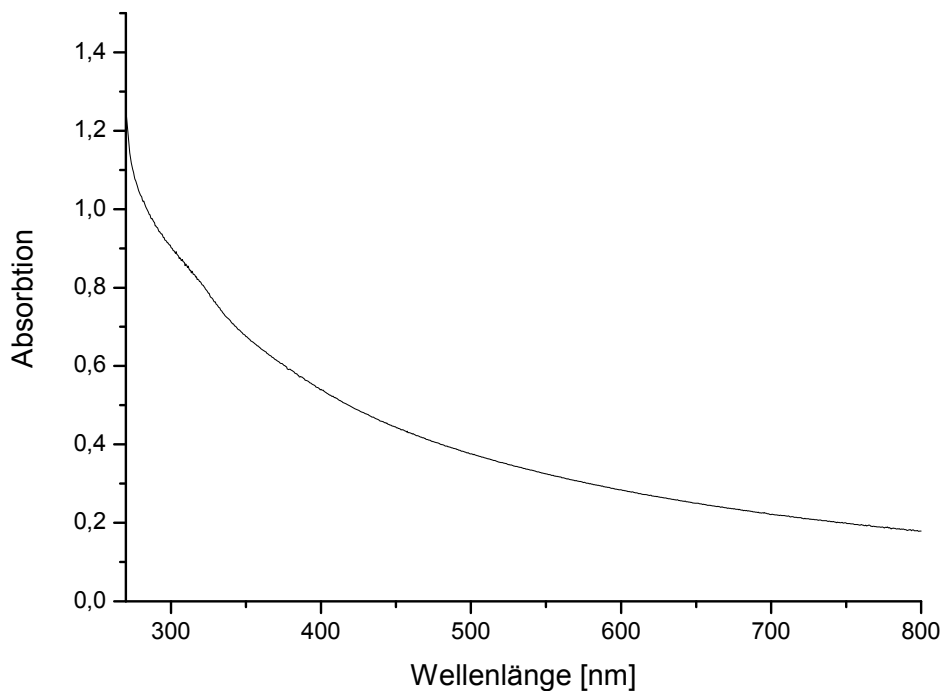


Abbildung 64: UV-Vis-Spektrum von POEGMA-PS-Bipy Partikeln mit Palladiumnanopartikeln (CL120322-01) in wässriger Dispersion.

Das Spektrum zeigt im betrachteten Wellenlängenbereich wie erwartet kein Absorptionsmaximum. Die Partikeldispersion absorbiert über ganzen Bereich, dabei steigt die Absorption zu niedrigeren Wellenlängen hin an.

Die Plasmonenresonanz von Nanopartikeln ist wellenlängenabhängig, so können für Goldnanopartikel oder auch für große Palladiumnanopartikel die Partikelgrößen aufgrund der Lage des Absorptionsmaximums im UV-Vis-Spektrum bestimmt werden. Dabei absorbieren größere Partikel bei höheren Wellenlängen. Kleine Palladiumnanopartikel im Größenbereich unter 10 nm, wie sie in diesem Fall vorliegen, absorbieren jedoch bei Wellenlängen außerhalb des Messbereichs.^[34]

Zur Untersuchung, ob noch freies Polymer in der Probe vorliegt, wurde ein Gelpermeationschromatogramm aufgenommen. Dabei kam ein Diodenarraydetektor zum Einsatz. Als Lösemittel wurde DMF mit LiBr Zusatz verwendet. Das erhaltene Chromatogramm ist in Abbildung 65 dargestellt.

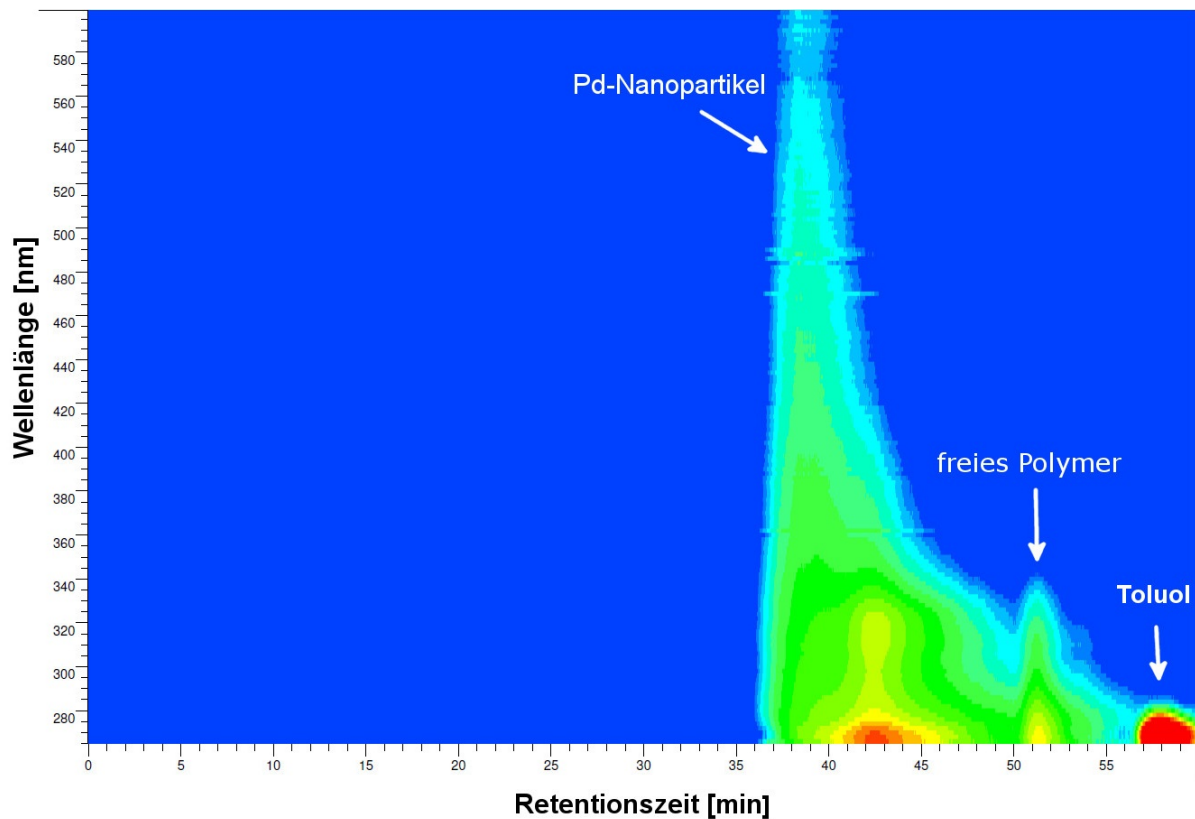


Abbildung 65: Diodenarraydetektorsignal der GPC von POEGMA-PS-Bipy Partikeln mit Palladiumnanopartikeln (GPC: DMF-LiBr)

Die stabilisierten Nanopartikel und das freie Polymer können anhand der unterschiedlichen Absorptionen voneinander unterschieden werden. Während die Partikel aufgrund der Plasmonenresonanz über den ganzen Bereich des betrachteten Spektrums Absorption zeigen, absorbiert das Bipyridyl endfunktionalisierte Polymer nur im Bereich unter 350 nm. Das Chromatogramm zeigt das Vorhandensein von freiem Polymer. Außerdem ist ein Tailing des Nanopartikelsignals zu höheren Retentionszeiten hin zu beobachten. Dabei ist erkennbar, dass sich die Absorption bei höheren Retentionszeiten nicht mehr über den ganzen Wellenlängenbereich erstreckt, sondern nur noch in dem Bereich absorbiert, in dem auch das freie Polymer Absorption zeigt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die koordinative Bindung des Polymeren an den Partikel

einem Gleichgewicht unterliegt. So können Polymerketten von der Oberfläche der Partikel desorbieren und werden dann auf der Trennsäule zurückgehalten. Das erhaltene Chromatogramm zeigt jedoch, dass die Partikel ausreichend gut stabilisiert sind, um eine Gelpermeationschromatographische Untersuchung zu ermöglichen.

4.4 Bestimmung der katalytischen Aktivität

Um die katalytische Aktivität der erhaltenen Palladiumnanopartikel nachzuweisen, erfolgte die Durchführung verschiedener Katalyseexperimente. Zur Überprüfung der katalytischen Eigenschaften der Partikel wurde zunächst eine Reduktionsreaktion gewählt. Um festzustellen ob die Partikel auch für die Katalyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff Kupplungsreaktionen eingesetzt werden können wurde als Modellreaktion eine Heckreaktion durchgeführt.

4.4.1 Reduktion von Nitrophenol mit Hydrazin unter Katalyse mit Palladiumnanopartikeln

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität der Partikel wurde zunächst eine Reduktionsreaktion ausgewählt. Die Reduktion von 2-Nitrophenol mit Hydrazin ist dafür gut geeignet, da sich der Verlauf der Reaktion einfach durch Farbumschlag beobachten lässt. 2-Nitrophenol und Hydrazin bilden in methanolischer Lösung einen intensivgelben Komplex. Das bei der Reaktion entstehende 2-Aminophenol hingegen geht keinen farbigen Komplex mit dem im Überschuss vorhandenen Hydrazin ein. Aufgrund der Entfärbung der Reaktionslösung kann der Reaktionsverlauf leicht beobachtet werden. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur nur in Anwesenheit eines Katalysators statt. Da die Entfärbung auch mit bloßem Auge gut zu erkennen ist und die Reaktion bei Raumtemperatur und ohne die Verwendung von Schutzgas durchgeführt werden kann, eignet sich diese Reaktion auch für die Durchführung von Vorversuchen. Die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung liefert dabei einen Hinweis auf die Aktivität des Katalysators. Um eine belastbarere quantitative Aussage über den Verlauf der Reaktion treffen zu können, kann die Reaktion jedoch auch mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden.

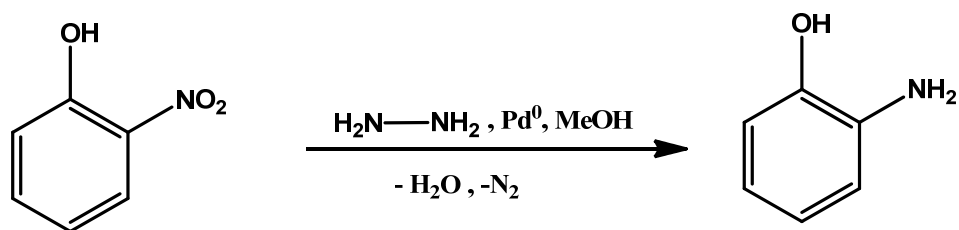


Abbildung 66: Reduktion von 2-Nitrophenol mit Hydrazin unter Palladiumkatalyse

Zur Durchführung der Vorversuche wurden einige Körnchen 2-Nitrophenol in Ethanol gelöst und anschließend mit einer Pasteurpipette eine 80%ige, wässrige Hydrazinlösung in großem Überschuss zugegeben. Die erhaltene intensivgelbe Lösung wurde auf mehrere Rollrandgläser aufgeteilt und dann jeweils eine geringe Menge der zu untersuchenden Katalysatoren zugegeben. Als Referenz wurde eine Probe ohne Katalysator belassen. Anschließend wurden die Proben bei Raumtemperatur gerührt und beobachtet bis Entfärbung zu erkennen war.



Abbildung 67: Vorversuch: Reduktion von 2-Nitrophenol mit Hydrazin nach Reaktion unter Palladiumkatalyse (rechts) und Referenz ohne Katalysator (links).

Die Reduktion von Nitrophenol mit Hydrazin in Ethanol zeigt sowohl mit Pd/C als auch mit Pd-Nanopartikeln (stabilisiert mit Bipyridyl endfunktionalisiertem POEGMA-*b*-PS-

Diblockcopolymer) eine vollständige Entfärbung, welche jedoch mit den Nanopartikeln deutlich schneller verläuft.

Um den Reaktionsverlauf zu beobachten wurde die Reaktion mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Es wurden die Palladiumnanopartikel mit POEGMA-*b*-PS-Bipy Hülle und als Referenz Palladium auf Aktivkohle (Pd/C, 5% Palladium) untersucht.

Dazu wurden 280 μ L der Nanopartikelstammlösung (entspricht 0,1 mg Pd) aus Pentan gefällt und in 5 mL 2-Nitrophenolstammlösung (0,01 mol/L) aufgenommen.

Als Referenz wurden 4 mg Palladium auf Aktivkohle (5% Pd im Trockenanteil, 50% Wasser zur Stabilisierung, entspricht 0,1 mg Pd) ebenfalls in 5 mL der 2-Nitrophenolstammlösung dispergiert. Zum Starten der Reaktion wurden zu beiden Reaktionslösungen jeweils 180 μ L (4,5 mmol) 80%ige wässrige Hydrazinlösung gegeben und anschließend alle 15 min 100 μ L der Reaktionslösung entnommen, mit Ethanol auf 2 mL verdünnt und ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 68 und Abbildung 69 dargestellt.

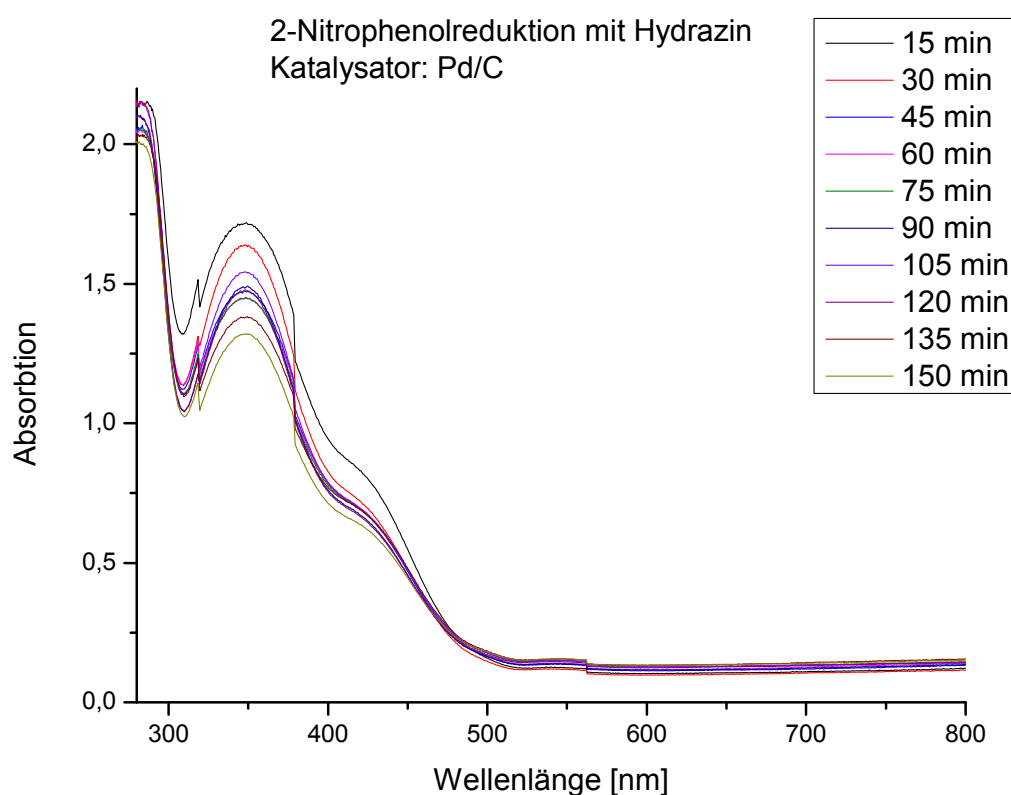


Abbildung 68: Reaktionsverfolgung der 2-Nitrophenolreduktion mit Hydrazin und Pd/C als Katalysator in Ethanol mittels UV-Vis-Spektroskopie

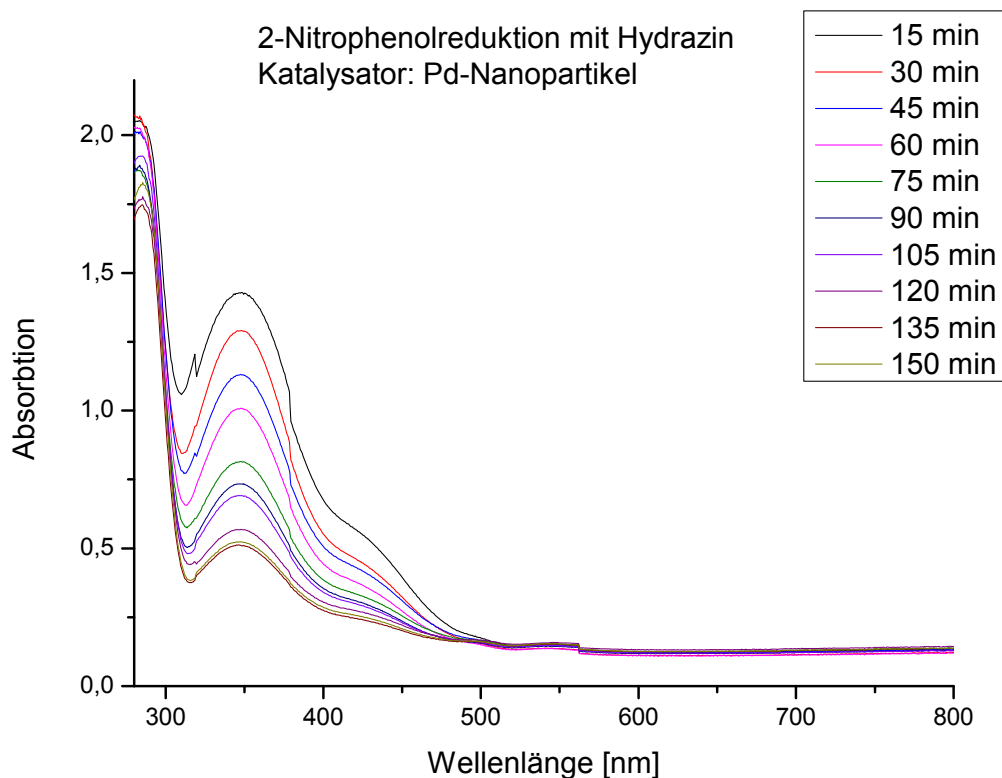


Abbildung 69: Reaktionsverfolgung der 2-Nitrophenolreduktion mit Hydrazin und Pd-Nanopartikeln als Katalysator in Ethanol mittels UV-Vis-Spektroskopie

Die erhaltenen Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 350 nm, welches zur Auswertung herangezogen werden kann.

Um die beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen, wurde die Absorption am Maximum bei 350 nm Wellenlänge bestimmt und gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung 70 dargestellt.

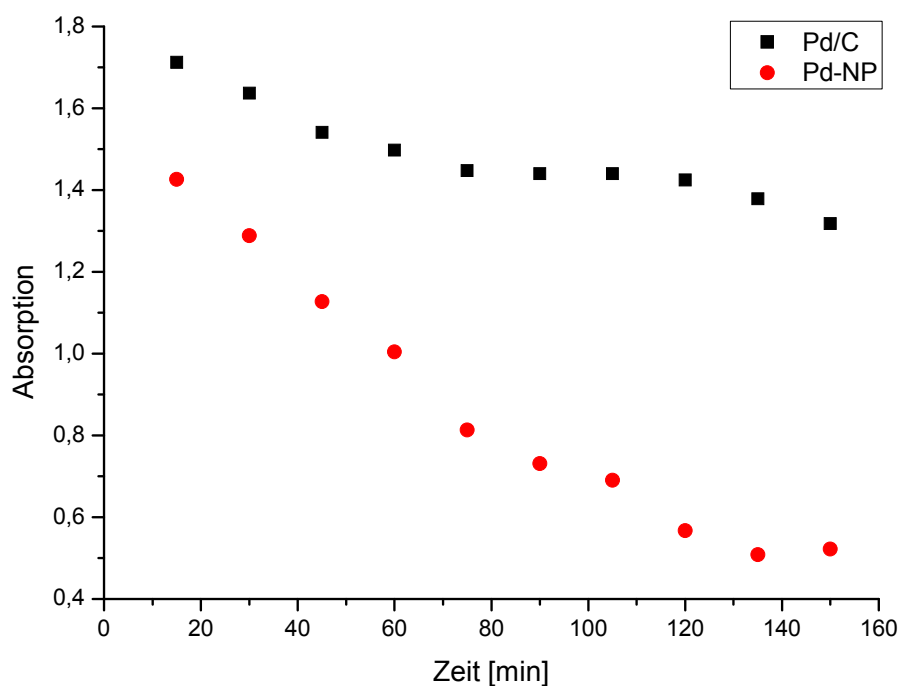


Abbildung 70: Reaktionsverfolgung mittels UV-Vis-Spektroskopie der Reduktion von 2-Nitrophenol mit Hydrazin in Ethanol bei Raumtemperatur (Absorption bei 350 nm)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktion mit Palladiumnanopartikeln als Katalysator deutlich schneller verläuft als mit Palladium auf Aktivkohle.

4.4.2 Palladiumnanopartikelkatalysierte Heck Reaktion von Iodbenzol und *tert*-Butylacrylat in Wasser

Um festzustellen, ob die hergestellten Nanopartikel auch zur Katalyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff Knüpfungsreaktionen eingesetzt werden können, wurde eine Heckreaktion durchgeführt. Als Edukte wurden Iodbenzol und *tert*-Butylacrylat eingesetzt und die Reaktion im wässrigen Medium durchgeführt.

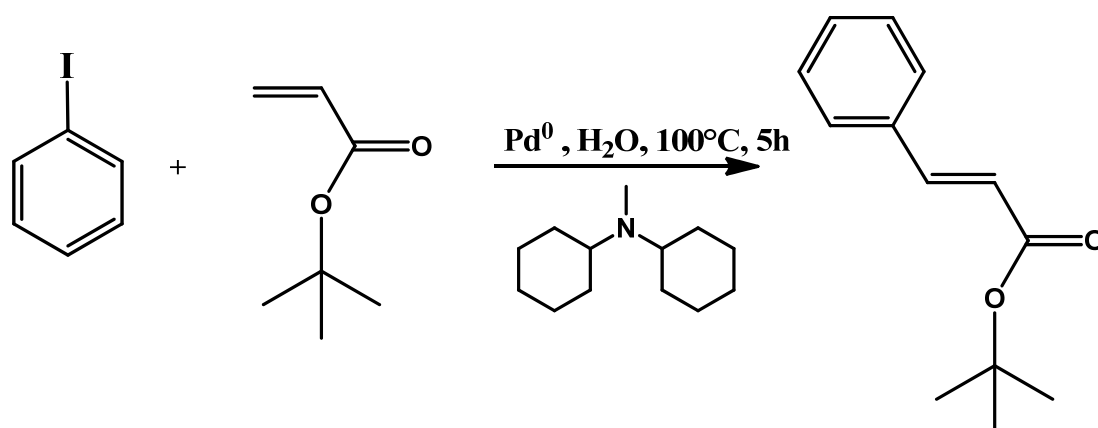


Abbildung 71: Palladiumnanopartikelkatalysierte Heck Reaktion von Iodbenzol und *tert*-Butylacrylat in Wasser

Zum Vergleich wurde die Reaktion ebenfalls mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator durchgeführt, um die Effizienz des Katalysators abschätzen zu können.

Die Reaktion wurde unter Argonatmosphäre im Schlenkrohr bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt und die eingesetzte Katalysatormenge entsprach jeweils 0,1 mol% Palladium. Um die Katalysatoren miteinander vergleichen zu können, wurde die Reaktion nach 5 Stunden abgebrochen und die Umsätze bestimmt.

Bei der Reaktion zeigte sich bei der Verwendung der Palladiumnanopartikel eine deutlich homogenere Durchmischung der Reaktionsmischung. Aufgrund des amphiphilen Charakters des zur Stabilisierung der Nanopartikel eingesetzten Polymeren konnte die unpolare, organische Phase der Edukte und Produkte sehr viel besser in der wässrigen Phase dispergiert werden. Zur Aufarbeitung wurde das Produktgemisch zentrifugiert, wobei sich organische und wässrige Phase trennten. Es ist jedoch auch möglich, die Produkte mit einem unpolaren Lösemittel wie Pentan zu extrahieren. Dabei bleiben die polymerstabilisierten Palladiumnanopartikel in der

wässrigen Phase, welche durch Zugabe neuer Edukte erneut eingesetzt werden kann.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die erhaltenen Produktgemische ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Umsatz kann durch Vergleich der Integrale der Doppelbindungsprotonensignale bestimmt werden.

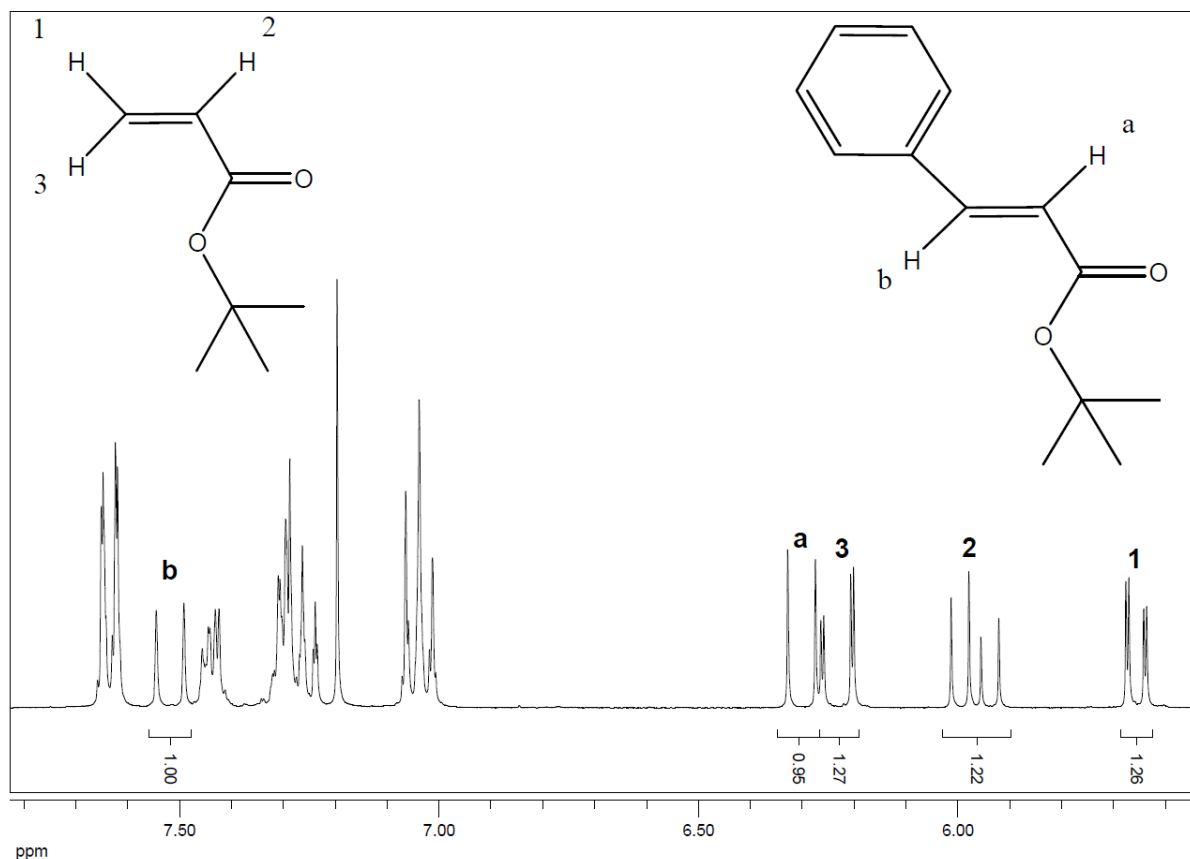


Abbildung 72: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt) des Produktgemisches der Palladiumnanopartikel katalysierten Heck Reaktion von Iodbenzol und *tert*-Butylacrylat in Wasser (300 MHz, CDCl_3)

Die Auswertung des Kernresonanzspektrums zeigt einen Umsatz von ca. 44% des eingesetzten *tert*-Butylacrylates unter Katalyse mit den Palladiumnanopartikeln, während unter Katalyse mit Palladium auf Aktivkohle nur ein Umsatz von 21% erzielt wurde.

Es konnte also gezeigt werden, dass die Katalysatoreffizienz der hergestellten Palladiumnanopartikel in dieser Reaktion höher ist als die des zum Vergleich eingesetzten heterogenen Standardkatalysators Palladium auf Aktivkohle.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung von Nanopartikeln in der organischen Katalyse. Nanopartikel haben gegenüber klassischen heterogenen Katalysatoren, wie z.B. Palladium auf Kohle, vor allem den Vorteil der größeren Oberfläche und Reaktivität, wodurch Katalysatoren mit höherer Effizienz zugänglich sind. Die meisten Katalysatoren auf Basis von Nanopartikeln erfordern jedoch den Einsatz organischer Lösemittel für die Durchführung der Katalyse. Die Verwendung von Wasser anstelle anderer organischer Lösemittel birgt jedoch einige Vorteile, da Wasser im Gegensatz zu den meisten anderen Lösemitteln ungiftig und unbrennbar ist. Zudem hat Wasser eine hohe Wärmekapazität und ist sehr preisgünstig verfügbar. Deshalb war es das Ziel dieser Arbeit wasserdispergierbare Palladiumnanopartikel für die organische Katalyse herzustellen. Durch Verwendung amphiphiler Blockcopolymere können diese Partikel in micellare Strukturen eingebunden werden, wodurch eine hohe Stabilität der Partikel in Wasser erreicht werden kann. Zudem begünstigt der amphiphile Charakter die homogene Durchmischung der meist hydrophoben Edukte mit dem wässrigen Medium und führt diese an die Oberfläche der Palladiumpartikel heran, wo die Reaktion stattfinden kann.

Die Stabilisierung der Metallnanopartikel erfolgte mit Hilfe von Polymeren, die an Metalloberflächen koordinieren können. Dazu wurden Blockcopolymere benötigt, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Polymerblock sowie eine koordinierenden Funktionalität am Ende des hydrophoben Polymerblocks besitzen.

Im ersten eingeführten System wurde ein Polyethylenglycol-Polystyrol-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymer hergestellt, bei dem der Poly-4-vinylpyridin Block die koordinierende Funktionalität darstellt. Poly-4-vinylpyridin wurde bereits zuvor erfolgreich zur Stabilisierung von Nanopartikeln eingesetzt. Neu an dem hier eingeführten System ist, dass ein Triblockcopolymer hergestellt und zur Stabilisierung der Partikel verwendet wurde welches in der Lage ist, eine amphiphile Doppelhülle um die Partikel zu bilden, wodurch wasserdispergierbare Partikel erhalten werden konnten. Als Polymerisationsmethode wurde die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) gewählt, da diese unter geeigneten Bedingungen

zu endfunktionalisierten Polymeren führt welche als Initiatoren für eine weitere ATRP eingesetzt werden können. Zur Synthese wurde von kommerziell erhältlichem Polyethylenglycol, welches den hydrophilen Polymerblock darstellt, ausgegangen. Das verwendete Polyethylenglycol zeigt eine sehr schmale Molekulargewichtsverteilung und ist einseitig hydroxylendfunktionalisiert. Durch Veresterung der Hydroxylgruppe mit einem α -Bromisobutyrat wurde ein ATRP-Makroinitiator erhalten, der für die ATRP von Styrol eingesetzt wurde. Das daraus erhaltene Diblockcopolymer wurde dann wiederum als Makroinitiator für die ATRP von 4-Vinylpyridin verwendet.

Das so erhaltene Triblockcopolymer konnte erfolgreich zur Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln eingesetzt werden welche in Anwesenheit des Polymeren durch Reduktion mit Superhydrid[®] hergestellt wurden. Die erhaltenen Partikel waren wie gewünscht wasserdispergierbar und zeigten katalytische Aktivität in der Nitrophenolreduktion.

Ein Nachteil dieses Systems ist jedoch, dass man bei der Blocklänge des Polyethylenglycols auf die Auswahl an kommerziell erhältlichen Polymeren beschränkt ist. Außerdem ist bei diesem System die koordinierende Gruppe relativ undefiniert. Der durch ATRP hergestellte Poly-4-vinylpyridinblock unterliegt einer Molekulargewichtsverteilung, was dazu führt, dass die einzelnen Polymerketten eine unterschiedliche Anzahl an Monomereinheiten besitzen, welche an die Partikel koordinieren können. Insbesondere, wenn nur kurze Polymerblöcke hergestellt werden, wird eine breite Verteilung erhalten und ein Teil der Ketten kann unfunktionalisiert vorliegen.

Aus diesem Grund wurde ein zweites System etabliert welches eine bessere Kontrolle über die Beschaffenheit der koordinierenden Gruppe erlaubt.

Die Wahl der koordinierenden Gruppe fiel dabei auf 2,2'-Bipyridin, da dieses als guter Ligand für Palladiumoberflächen bekannt ist und bereits zur Stabilisierung von Nanopartikeln verwendet wurde. Außerdem ist es relativ einfach möglich Bipyridin als Polymerendgruppe einzuführen, indem es zum Kettenabbruch nach einer anionischen Polymerisation eingesetzt wird. Auf diese Weise war es möglich, mit nur einer Reaktionsstufe Polystyrol mit einer 2,2'-Bipyridylendgruppe herzustellen. Um ein amphiphiles Diblockcopolymer zu erhalten war es jedoch notwendig am zweiten Ende des Polystyrolblocks ebenfalls eine Endgruppe einzuführen, welche zur Initiierung einer weiteren Polymerisation eingesetzt werden kann. Diese Funktionalität wird durch die Wahl des für die anionische Polymerisation eingesetzten

Initiators bestimmt. Als Initiator wurde 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium verwendet, welches bereits zuvor erfolgreich für die Synthese von α -Hydroxypolystyrol verwendet wurde. Auf diese Weise konnte eine geschützte Hydroxylendgruppe eingeführt werden. Die Verwendung der Schutzgruppe war notwendig, weil die Hydroxylgruppe bei der Lithiierung und der anionischen Polymerisation stören würde. Da dieser Initiator nicht kommerziell erhältlich war, musste er in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden. Nach der Polymerisation von Styrol wurde die Schutzgruppe abgespalten und das erhaltene α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol durch Veresterung der Hydroxylendgruppe mit α -Bromisobutyrylbromid zum bromendfunktionalisierten Polymer umgesetzt. Dieses diente als Initiator für die ATRP von Poly(oligo(ethylenglycol)methacrylat). Das dabei erhaltene Diblockcopolymer zeigte eine gute Wasserdispergierbarkeit. Mit Hilfe von Kryo-TEM Aufnahmen konnte die micellare Struktur der wässrigen Polymerdispersion gezeigt werden.

Durch *in situ* Reduktion von Palladiumsalz in Polymerlösung konnten erfolgreich Palladiumnanopartikel mit Größen im einstelligen Nanometerbereich hergestellt werden. Die so hergestellten Partikel zeigen ebenfalls eine gute Wasserdispergierbarkeit und auf Kryo-TEM Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich die Metallpartikel im Inneren der Blockcopolymermicellen befinden.

Die so hergestellten Palladiumnanopartikel wurden auf ihre katalytische Aktivität hin überprüft. Sie zeigten eine gute katalytische Aktivität in der 2-Nitrophenolreduktion mit Hydrazin.

Um zu demonstrieren, dass die Partikel auch für die Katalyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen eingesetzt werden können wurde eine Heck Reaktion in Wasser durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden dass die gewünschte Reaktion erfolgreich katalysiert wurde und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Nanopartikel eine höhere katalytische Aktivität aufwiesen als der zum Vergleich eingesetzte heterogene Standardkatalysator Palladium auf Aktivkohle. Die wesentliche Innovation dieser Arbeit liegt vor allem in der Einführung einer amphiphilen Doppelhülle an Palladiumnanopartikeln, welche für die Katalyse chemischer Reaktionen mit hydrophoben Materialien im wässrigen Medium eingesetzt werden können. Dazu wurde unter anderem ein neuartiges, amphiphiles Diblockcopolymer mit koordinierender Endgruppe hergestellt, welches an die Oberfläche der Metallpartikel koordiniert.

5.1 Summary

This work is concerned with the use of nanoparticles in organic synthesis. In comparison with classical heterogeneous catalysts they show higher surface area and reactivity, which leads to catalysts with higher efficiency. Most catalysts based on nanoparticles require the use of organic solvents to carry out catalysis. To use water instead of organic solvents generates some major advantages. Water is nontoxic, non-flammable, shows highly effective heat capacity and is available cheaply. The aim of this work was to produce water dispersible palladium nanoparticles for organic catalysis. The use of amphiphilic block-copolymers leads to incorporation of the particles into micellar structures. This leads to a higher stability of the particles in water. Besides the amphiphilic character leads to a more homogeneous dispersion of the mostly hydrophobic educts in water and guides them to the surface of the particles where the chemical reaction takes place.

The metal-nanoparticles were stabilised with polymers which are able to coordinate to metal-surfaces. In this case block-copolymers were required which consists of a hydrophilic and a hydrophobic polymer-block as well as a coordinating agent at the end of the hydrophobic polymer-block.

In the first established system a Polyethyleneglycol-polystyrene-poly-4-vinylpyridine triblock-copolymer was produced. In this case the Poly-4-vinylpyridine block acts as the coordinating agent. Poly-4-vinylpyridine was already used before to stabilise nanoparticles. The innovation of this system is the synthesis and use of a triblock-copolymer which encloses the particles into an amphiphilic double shell and leads to water soluble particles. As polymerisation method Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) was used. With this method end-functionalised polymers can be achieved which can be used as initiator for an additional ATRP. As starting material Polyethyleneglycol with one hydroxyl end-group and a small molecular weight distribution was used. Through esterification with α -Bromoisobutyrate an ATRP-macroinitiator was received which was used for the ATRP of Styrene. The resulting diblock-copolymer was used as initiator for the ATRP of 4-Vinylpyridine.

The produced triblock-copolymer was used successfully to stabilise palladium nanoparticles which were produced by reduction of palladium salt with

Superhydride[®]. The resulting particles were water dispersable and showed catalytic activity in nitrophenole reduction.

However one disadvantage of this system is that the available block-length of the Polyethyleneglycol is limited to commercial available polymers. In addition the coordinating agent is quite undefined. The Poly-4-vinylpyridine block underlies a molecular weight distribution so the polymer chains have a different number of monomer units which can coordinate to the particle surface. Particularly when only a short polymer block is aimed it results in a broad molecular weight distribution and part of the chains can be unfuctionalised.

For this reasons a second system was established which allows better control on the coordinating agent.

As coordinating agent 2,2'-Bipyridine was used which is known to be a good ligand for palladium surfaces and was used before to stabilise nanoparticles. Additionally it is relatively easy to insert 2,2'-Bipyridine as polymer end-group just by adding it to the reaction mixture after anionic polymerisation. By this it was possible to produce 2,2'-Bipyridyl endfuntionalised Polystyrene in a one pot synthesis. To receive an amphihilic diblock-copolymer it was necessary to functionalise the second end of the Polystyrene block with a group which can be used as initiator for an additional polymerisation. This functionality is determined by the choice of the anionic initiator. 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium was used before as initiator for the synthesis of α -Hydroxypolystyrene. By using this initiator it was possible to insert a protected hydroxyl group. The use of a protecting group was necessary to mask the hydroxyl group during lithiation and anionic polymerisation. This initiator was not commercially available so it was produced in a two step reaction. After the polymerisation of Styrene the protecting group was cleaved and the resulting α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrene was esterificated with α -Bromoisobutyrylbromide to receive the bromo end-functionalised polymer. This polymer was used to initiate the ATRP of Poly(oligo(ethyleneglycol)methacrylate). The resulting diblock-copolymer showed good water dispersibility and cryo-TEM measurements revealed the micellar structure of the aqueous dispersion. *In situ* reduction of palladium salt in polymer solution led to palladium nanoparticles with sizes below 10 nm. The synthesised particles showed good water dispersibility and cryo-TEM pictures showed the metal particles inside of block-copolymer micelles. These particles showed good catalytic

activity in nitrophenole reduction with hydrazine. To show the usability of the particles in the catalysis of carbon-carbon coupling reactions a Heck reaction was carried out in water. It could be shown that the desired reaction could be catalysed successfully and that under the given reaction conditions the nanoparticles showed higher catalytic activity than the heterogeneous standard catalyst palladium on charcoal.

6 Ausblick

Der Einsatz von amphiphilem Diblockcopolymer mit koordinierender Endfunktionalität zur Stabilisierung von Palladiumnanopartikeln hat zu einem Katalysator geführt, der zur Katalyse von Heck-Reaktionen im wässrigen Medium geeignet ist.

Dieser Katalysator hat das Potential technische Anwendung zu finden, wozu es jedoch noch weiterführender Untersuchungen und Optimierungen bedarf.

Bisher wurde nur die katalytische Aktivität in der Heck-Reaktion von Iodobenzol mit *tert*-Butylacrylat untersucht. Die dabei erzielten positiven Ergebnisse lassen eine Untersuchung des Katalysators in Hinblick auf weitere Reaktionen sinnvoll erscheinen.

So könnte zunächst die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Heckreaktionen überprüft werden. Auch die Untersuchung der Einsatzfähigkeit des Katalysators in anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff Kupplungsreaktionen, wie der Stille- oder der Suzuki-Reaktion, erscheint sinnvoll.

Die Katalysatorsynthese bietet noch weitere Möglichkeiten zur Optimierung. So zeigte sich bei der Polymersynthese, dass bei der anionischen Polymerisation die Molekulargewichtsverteilung ein Tailing zu niedrigeren Molekulargewichten hin zeigt und für anionische Polymerisation relativ breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten wurden. Dies ist vermutlich auf die Beschaffenheit des Initiators zurückzuführen, bei dem das Lithiumatom an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Solche Lithiumorganyle neigen oft zur Bildung von relativ stabilen Clustern in Lösung, was zu einer Verzögerung der Initiierung der Polymerisation führt. Durch Verwendung eines Lithiumorganyls, bei dem das Lithium an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist kann die Neigung zur Clusterbildung verringert und so die Geschwindigkeit der Initiierung im Vergleich zur Propagierungsreaktion gesteigert werden. Dadurch könnten möglicherweise schmalere Polydispersitäten des Polystyrolblocks erhalten werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Aluminiumoxid	Fluka, für die Chromatographie 0,05-0,15 mm; pH 7,0 ± 0.5, eingesetzt wie erhalten
Anisol	Sigma Aldrich, unter vermindertem Druck destilliert
2,2'-Bipyridin	Alfa Aesar, 99%, zweimal sublimiert
2-Brom-2-methylpropionylbromid	Acros, 98%, eingesetzt wie erhalten
<i>tert</i> -Butylacrylat	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
<i>tert</i> -Butyldimethylchlorsilan	Alfa Aesar, 97%, eingesetzt wie erhalten
3-chlor-1-propanol	Alfa Aesar, 97%, eingesetzt wie erhalten
Cyclohexan	BASF, getrocknet und destilliert über Solvona [®]
Dicyclohexylmethylamin	Sigma Aldrich, 97%, eingesetzt wie erhalten
Diethylether	BASF, unter vermindertem Druck destilliert
DMF	BASF, getrocknet und destilliert über diisocyanat Desmodur [®] (Bayer) und Zinnoctoat (Aldrich)

Hydrazin	Sigma Aldrich, 78-82%, eingesetzt wie erhalten
Iodbenzol	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
Kieselgur	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Kupfer(I)bromid	Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
Lithium	Sigma Aldrich, 99%, granular, hoher Natrium Gehalt, eingesetzt wie erhalten
Magnesiumsulfat	Sigma Aldrich, wasserfrei, eingesetzt wie erhalten
Methanol	BASF, unter vermindertem Druck destilliert
Methoxypolyethylenglycol Mn=2000 g/mol	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Methoxypolyethylenglycol Mn=5000 g/mol	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
2-Nirophenol	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
Palladium(II)acetat	Sigma Aldrich, 98%, eingesetzt wie erhalten
Palladium auf Aktivkohle	Sigma Aldrich, 5% Palladium in Trockenanteil, angefeuchtet mit Wasser (50%), eingesetzt wie erhalten

N-Pentan	BASF, unter vermindertem Druck destilliert
Pentamethyldiethylentriamin	Sigma Aldrich, getrocknet und destilliert über CaH und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb 3 Å gelagert
Poly(ethylenglycol)methylether-methacrylat	Sigma Aldrich, $M_n = 475$ g/mol, wurde entstabilisiert durch Filtration über eine kurze Aluminiumoxid-Säule
Pyridin	Acros extra trocken mit Molekularsieb, Wasser <50 ppm, eingesetzt wie erhalten
Styrol	BASF, getrocknet und destilliert über CaH
Superhydrid [®]	Sigma Aldrich, 1,0M Lithiumtriethylborhydrid in THF
Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat	Acros, 99%, eingesetzt wie erhalten
THF	BASF, unter vermindertem Druck destilliert
THF (trocken)	BASF, getrocknet und destilliert über Solvona [®]
Toluol	BASF, getrocknet und destilliert über Solvona [®]
Triethylamin	Sigma Aldrich, getrocknet und destilliert über CaH und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb 3 Å gelagert
4-Vinylpyridin	Sigma Aldrich, getrocknet und destilliert über CaH

7.2 Charakterisierungsmethoden

Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM)

Die TEM Aufnahmen wurden an dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop JEM 3010 am Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften unter Anleitung von Michael Hellwig unter Verwendung einer LaB₆-Kathode bei einer Kathodenspannung von 300 kV mit einer 4 Megapixel CCD-Kamera angefertigt.

Zur Probenpräparation wurde ein Tropfen einer stark verdünnten Nanopartikeldispersion mit einer Spritze mit Kanüle auf einem mit Kohlenstoff beschichteten Kupfergrid der Firma Quantifoil (mesh 300) abgesetzt und im Luftstrom des Abzuges getrocknet.

Die Kryo-TEM Aufnahmen wurden von der Serviceabteilung am Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen an einem Zeiss 922 TEM mit einer Gatan Ultrascan 100 CCD Kamera und einem Gatan CT3500 Cryo Probenhalter durchgeführt.

Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte mit der Software ImageJ Version 1.44.

Gaschromatographie (GC)

Gaschromatogramme wurden mit dem Gerät GC-17A der Firma Shimadzu hergestellt. Als Trennsäule diente dabei eine 30 m FS-SE-54-CB-0.25 Kapilarsäule. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Als Trägergas diente Stickstoff.

Temperaturprogramm:

Injektortemperatur: 300 °C; Detektortemperatur: 300 °C; Säulentemperatur: 35 °C für 10 min - 35-280 °C, Heizrate = 10 °C/min – 280 °C für 10 min

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Zur Ermittlung der Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Polymere kamen unterschiedliche Varianten der Gel-Permeations-Chromatographie zum Einsatz. Die Messtemperatur betrug bei allen Messungen 30 °C und zu jeder Probe wurde ein Tropfen Toluol als interner Standard zugegeben. Die Konzentration der zu analysierenden Polymere lag bei $c \approx 1$ g/L. Für viele Polymerproben wurde *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als Eluent verwendet. Bei Polymeren mit koordinierenden Gruppen wurde LiBr zur Vermeidung von Aggregation zugegeben.

Die Proben wurden in DMF gelöst und relativ zu PMMA-Standards der Firma PSS bestimmt. Zur Auftrennung wurden GRAM-Trennsäulen der Firma Polymer Standards Service (PSS) verwendet (Vorsäule 50 mm · 8 mm (10 µm), eine Trennsäule 300 mm · 8 mm (100 Å), zwei Trennsäulen 300 mm · 8 mm (3000 Å)) bei einem Fluss von 0,8 mL/min. Als Detektoren kamen ein Differentialrefraktometer und ein UV-Detektor der Firma Knauer zum Einsatz. Die Messungen führten Herr Dr. Stefan Bokern und Herr Fabian Mitschang durch. Zur Auswertung wurde das Programm WinGPC Unity (6807) der Firma PSS verwendet.

Bei den auf PEO basierenden Polymeren wurde Chloroform als Eluent verwendet. Die Proben wurden in Chloroform gelöst und relativ zu PMMA-Standards der Firma PSS bestimmt. Zur Auftrennung wurden 3 SDV-linear-Trennsäulen der Firma PSS (10E5A, 10E7A und 1000A) verwendet bei einer Flussrate von 0,5 mL/min. Die Messungen wurden von Herrn Christian Heel und Herrn Uwe Justus durchgeführt. Zur Auswertung kam das Programm WinGPC Unity (6807) der Firma PSS zum Einsatz.

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Infrarotspektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Digilab vom Typ Excalibur Series aufgenommen. Dabei kam eine ATR-Einheit vom Typ Pike Miracle mit Diamantfenster zur Anwendung. Zur Messung wurde eine pulverförmige Probe mit einem Stempel auf das Diamantfenster gepresst. Die Auswertung der Proben wurde mit dem Programm Win-IR Pro 3.3 der Firma Digilab vorgenommen.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messungen erfolgten in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg und wurden dort automatisiert oder durch die Mitarbeiter der Abteilung durchgeführt. Als Spektrometer kamen Geräte der Firma Bruker vom Typ Avance 300 (A und B), DRX 500 und Avance 600 zum Einsatz.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die hergestellten Polymere wurden thermogravimetrisch untersucht. Dabei wurde eine Thermowaage der Firma Mettler Toledo vom Typ TGA/SDTA 851^e verwendet. Es wurden jeweils 8-12 mg Probe in einen offenen Korundtiegel mit einem Volumen von 70 µL eingewogen. Die Messungen erfolgten im Stickstoffstrom von 80 mL/min

im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 800 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. Die Auswertungen der Kurven erfolgten mit der Software STAR^e SW 9.20 der Firma Mettler Toledo und dem Programm Origin der Firma OriginLab Corporation.

UV/VIS-Spektroskopie

UV/Vis Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Lambda 7 UV/VIS/NIR Spektrophotometer gemessen. Für die Messungen von Lösungen und Dispersionen wurden Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm verwendet. Es wurde im Wellenlängenbereich von 220-800 nm bei einer Scangeschwindigkeit von 480 nm/min gearbeitet.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser der hergestellten Polymere und Metallnanopartikel in Polymerhülle wurde Dynamische Lichtstreuung verwendet. Dabei kam ein Beckman Coulter DelsaNano C particle analyzer bei einem Streuwinkel von 165° zum Einsatz. Zur Probenvorbereitung wurden Dispersionen der Analyten von 1 Gew.-% in hochreinem Wasser hergestellt und verdünnt bis eine gute Streuintensität vom Gerät detektiert werden konnte. Dazu wurden die Proben durch einen 1,2 µm PET Spritzenfilter in Polycarbonat Küvetten filtriert, die zuvor mit hochreinem Wasser gespült wurden.

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die Software DelsaNano 3.73 verwendet.

Differentialkalorimetrie (DSC)

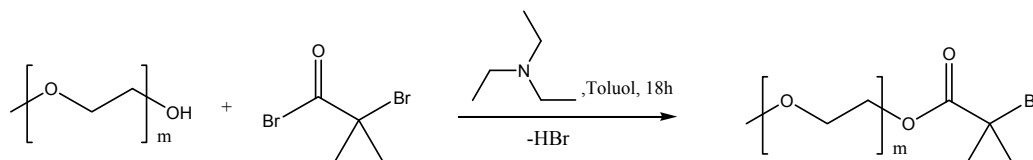
Differentialkalorimetrische Untersuchungen wurden an einem Mettler DSC 821^e Modul durchgeführt. Zur Temperatur- und Enthalpiekalibration wurden Indium-, Zink- und n-Oktanstandards benutzt. In die verwendeten 40 µL Aluminiumtiegel wurden jeweils 8-20 mg Probenmenge eingewogen. Es wurden zyklische Temperaturprogramme, in einem mit 80 mL/min Stickstoff durchströmten Ofen, mit einer Heiz- und Abkühlrate von 10 °C/min oder 20 °C/min verwendet.

Zur Bestimmung der Schmelz- und Glaspunkte wurde die zweite Heizkurve herangezogen. Die Schmelzpunkte sind durch endotherme Peakextrema, die Glaspunkte durch Wendepunkte in der Kurve gekennzeichnet. Die Auswertung der Kurven erfolgte mit Hilfe der Software STAR^e SW 9.20 der Firma Mettler Toledo.

7.3 Arbeitsvorschriften

7.3.1 Darstellung von PEO-PS-P4VP Triblockcopolymer

7.3.1.1 Darstellung vom PEO Makroinitiator für die ATRP



In einem ausgeheizten 250 mL Stickstoffkolben werden in 100 mL trockenem Toluol 20 g (1 Äq.) Methoxypolyethylenglycol gelöst. Dann werden mit einer Einwegspritze 2 Äq. α -Bromisobutyrylbromid und anschließend 2 Äq. Triethylamin zugegeben. Dabei fällt ein feiner, weißer Niederschlag an Triethylammoniumbromid aus. Die Reaktionslösung wird dann bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Anschließend wird der Niederschlag durch Abfiltrieren über eine Filternutsche und Abzentrifugieren entfernt. Der Niederschlag wird mit Toluol gewaschen und die vereinigten Lösungen am Rotationsverdampfer auf 75 mL eingeeengt. Anschließend wird die Lösung langsam in einen Liter kaltes Diethylether (Eisbad) getropft.

Der dabei ausgefallene Niederschlag wird für 2 h im Kühlschrank gealtert und dann durch einen Faltenfilter filtriert. Der Niederschlag wird mit etwas kaltem Diethylether gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Versuch	Eingesetztes MPEG	Eingesetzte Menge an α -Bromisobutyrylbromid	Eingesetzte Menge an Triethylamin
CL100902	Mn = 2000 g/mol 20g (10 mmol, 1 Äq.)	2,48 mL (4,60 g, 20 mmol, 2 Äq.)	2,72 mL (2,00 g, 20 mmol, 2 Äq.)
CL100903	Mn = 5000 g/mol 20g (4 mmol, 1 Äq.)	1,00 ml (1,84 g, 8 mmol, 2Äq.)	1,10 ml (0,80 g, 8 mmol, 2 Äq.)

Tabelle 11: Ansatzgrößen der hergestellten ATRP-Makroinitiatoren

Versuch	Ausbeute
CL100902	20,00 g = 93 % d. Th.
CL100903	17,02 g = 83 % d. Th.

Tabelle 12: Ausbeuten der hergestellten Makroinitiatoren

$^1\text{H-NMR}$, (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1,92 (s, 6H, CH_3); 3,36 (s, 3H, CH_3); 3,62 (m 4(x-1)+2 H, CH_2), 4,30 (t, 2H, J = 4,9 Hz)
[x = Repetiereinheiten Ethylenglycol]

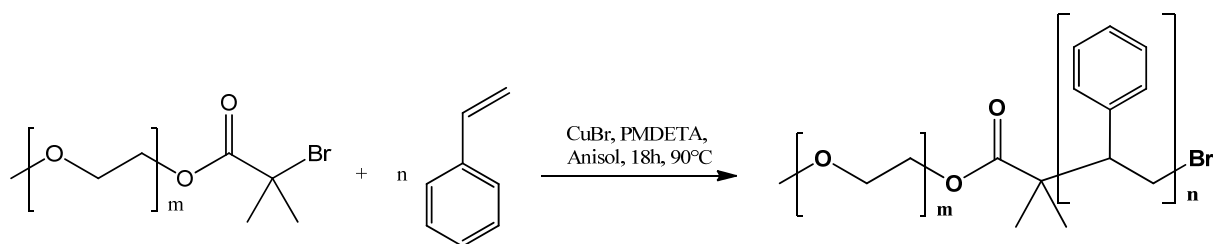
TGA (25-800 °C, 10 °C/min): CL100902: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 300 °C

CL100903: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 340 °C

GPC (CHCl_3 , PMMA-Kalib.): CL100902: Monomodal, M_n : 2370 Da; D: 1.08

CL100903: Monomodal, M_n : 7090 Da; D: 1.07

7.3.1.2 ATRP von Styrol mit PEO-Makroinitiator zu Bromendfunktionalisiertem PEO-PS-Diblockcopolymer



In einem ausgeheizten 100 mL Stickstoffkolben werden im Argon Gegenstrom 40 mL trockenes Anisol und 10 mL (9,1 g, 87,9 mmol, 100 Äq.) trockenes, entstabilisiertes Styrol gegeben. In der Mischung wurden 2,06 g (0,87 mmol, 1 Äq) PEO-Makroinitiator ($M_n \sim 2350$ g/mol) gelöst. Dann werden 125 mg (0,87 mmol, 1 Äq) Cu(I)Br sowie mit einer 1 mL Einwegspritze 0,18 ml (150 mg, 0,87 mmol, 1 Äq) PMDETA zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung durch einen 3-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus entgast und im Ölbad unter Rühren 18 h auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Polymer durch vorsichtiges Eingießen der

Reaktionsmischung in 500 mL kaltes Pentan unter Rühren ausgefällt. Dabei entsteht ein grüner, öliges Niederschlag der durch Abdekantieren der überstehenden Lösung abgetrennt und in 50 mL THF wieder aufgelöst wird. Die erhaltene grüne Lösung wird über neutralem Aluminiumoxid Pulver filtriert. Dabei wird eine klare, farblose Lösung erhalten welche erneut aus 500 mL kaltem Pentan gefällt wird. Das erhaltene klare Öl wird durch Abdekantieren der überstehenden Lösung abgetrennt, in etwas THF gelöst, in einen 100 mL Rundkolben überführt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

Probenbezeichnung: CL101012

Ausbeute: 3,19 g

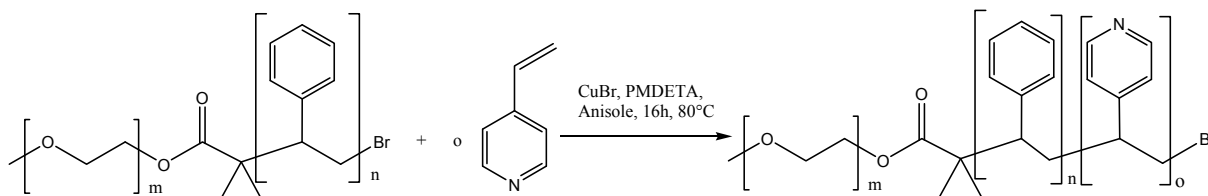
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,89 (m, 6H, CH_3); 1,45 (bs, 2y H, CH_2), 1,86 (m, 1y H, CH); 3,39 (s, 3H, CH_3); 3,65 (m, 4x H, CH_2); 6,69 (m, 3y H, Ar-H); 7,10 (m, 2y H, Ar-H)
[x = Repetiereinheiten Ethylenglycol]
[y = Repetiereinheiten Styrol]
Integralverhältnis = x : y = 1 : 0,77

TGA (25-800 °C, 10 °C/min): Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 335 °C

DSC (-120-200 °C, 20 °C/min): T_{G1} = - 48 °C; T_{G2} = 10 °C

GPC (CHCl_3 , PMMA-Kalib.): Monomodal, M_n : 4650 Da; D: 1.09

7.3.1.3 ATRP vom 4-Vinylpyridin mit Bromendfunktionalisiertem PEO-PS-Diblockcopolymer



In einem ausgeheizten 50 mL Stickstoffkolben werden im Argon Gegenstrom in 20 mL trockenem Anisol 1,00 g (0,155 mmol, 1 Äq) PEO-PS-Makroinitiator ($M_n \sim 6500$ g/mol) und 39 mg (0,27 mmol, 1,7 Äq) Cu(I)Br gelöst. Dann werden 2,91 mL (2,84 g, 27 mmol, 170 Äq.) trockenes, entstabilisiertes 4-Vinylpyridin zugegeben. Dabei färbt sich die Mischung orange. Die Lösung wird anschließend durch einen 2-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus entgast und dann mit einer μ L Spritze 125 μ L (109 mg, 1,08 mmol, 6,8 Äq) PMDETA zugegeben. Danach wurde die Lösung durch einen weiteren Einfrier-Auftau-Zyklus entgast und 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Polymer durch vorsichtiges Eingießen der Reaktionsmischung in 250 mL kaltes Pentan unter Rühren ausgefällt. Dabei entsteht ein grüner, feinpulveriger Niederschlag der durch Abzentrifugieren abgetrennt wird. Der Niederschlag wird in 25 mL THF wieder aufgelöst und die erhaltene tiefgrüne Lösung wird über neutralem Aluminium Oxid Pulver filtriert, dabei wird eine klare, blassgrüne Lösung erhalten, welche erneut aus 250 mL kaltem Pentan gefällt wird. Das erhaltene blassgrüne, pulverige Polymer wird abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

Probenbezeichnung: CL101019

Ausbeute: 0,70 g

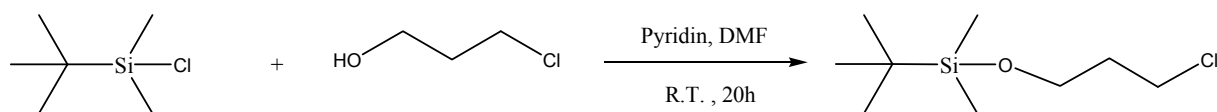
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,83 (m, 6H, CH_3); 1,43 (m, $2y+2z$ H, CH_2);
 1,85 (m, $y+z$ H, CH); 3,38 (s, 3H, CH_3); 3,65 (m, $4x$ H, CH_2); 6,58 (m, $2y+2z$ H, CH_2); 6,58 (m, $2y+2z$ H, Ar-H)
 7,09 (m, $3y$ H, Ar-H); 8,34 (bs, $2z$ H, Ar-H)
 [x = Repetiereinheiten Ethylenglycol]
 [y = Repetiereinheiten Styrol]
 [z = Repetiereinheiten 4-Vinylpyridin]
 Integralverhältnis = x : y : z = 1 : 0,77 : 0,20

TGA (25-800 °C, 10 °C/min): Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 325 °C

GPC (CHCl_3 , PMMA-Kalib.): Monomodal, M_n : 6460 Da; D: 1.34

7.3.2 Darstellung von Bipyridyl endfunktionalisierten amphiphilen Diblockcopolymeren

7.3.2.1 Schützen der OH-Gruppe von 3-Chlor-1-propanol mit TBDMS-Cl



In einem ausgeheizten 250 mL Stickstoffkolben werden in 60 mL trockenem DMF 25 g (165 mmol, 1,2 Äq) Tertbutyldimethylsilylchlorid und 12,75 mL (13,05 g, 165 mmol, 1,2 Äq) trockenes Pyridin gelöst.

Nachdem die Lösung für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, wobei sich der Feststoff vollständig löst, werden 11,5 mL (13,0 g, 137,5 mmol, 1 Äq) gereinigtes* 3-Chlorpropanol zugegeben. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 20 h gerührt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag an Pyridinhydrochlorid aus. Die erhaltene Lösung wird mit 375 mL Diethylether verdünnt und dreimal mit je 30 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit

einer äquivalenten Menge an Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren durch einen Faltenfilter wird die erhaltene Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und über eine Filtersäule aus neutralem Aluminiumoxid filtriert. Anschließend wird das Produkt durch fraktionierte Vakuumdestillation in einer NS14 Destillationsapparatur mit Liebigkühler, Thermometer im Übergang, Vakuumvorstoß, Destillationsspinne, 4x25 mL Vorlagekolben und 200 mm Kolonne gereinigt.

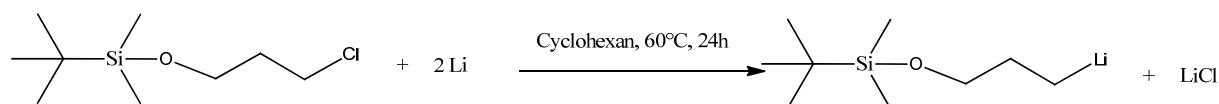
*Reinigung von 3-Chlorpropanol: 10 ml 3-Chlor-1-propanol werden mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und mit 2 ml destilliertem Wasser gewaschen. Dann wird die Lösung 3-mal mit je 2 ml 5%iger wässriger NaHCO_3 Lösung und 2-mal mit je 2 ml gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert.

Probenbezeichnung: CL110914

Ausbeute: 21,44g = 74,5% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,06 (s, 6H, CH_3); 0,89 (s, 9H, CH_3), 1,95 (tt, 2H, $J_1 = 6,3 \text{ Hz}$, $J_2 = 5,8 \text{ Hz}$); 3,65 (t, 2H, 6,3 Hz); 3,75 (t, 2H, $J = 5,8 \text{ Hz}$)

7.3.2.2 Lithiierung von TBDMS-geschütztem 3-Chlor-1-propanol



In einen ausgeheizten 250 mL N_2 -Kolben werden 625 mg (90 mmol, 4 Äq.) Lithium (Lithiumgranalien, mit einem Natriumgehalt von 1%) mit 20 mL trockenem

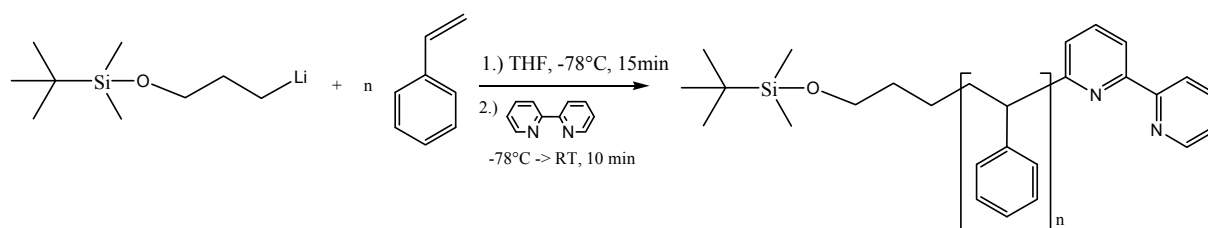
Cyclohexan 15 Minuten unter starken Rühren gewaschen. Nach Entfernen des Cyclohexans wird 50 mL frisches, trockenes Cyclohexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erhitzt, dann mit einer Einwegspritze tropfenweise 4,7 g (22,5 mmol, 1 Äq.) Tertbutyldimethylsilyloxy-3-chlorpropan durch ein Septum zugegeben. Die Lösung wird auf 60 °C erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur kräftig gerührt.

Es bildet sich ein grauer Niederschlag an Lithiumchlorid (nach ca. 30 Minuten zeigt sich eine beginnende Trübung) und fein verteiltem Lithium, sodass eine graue Suspension erhalten wird.

Anschließend wird die Reaktionslösung durch ein ausgeheiztes Kieselgurpad auf einer Umkehrfritte in einen ausgeheizten 100 mL Spitzkolben filtriert.

Die erhaltene blassgelbe Initiatorlösung wird im Tiefkühler bei –30 °C aufbewahrt und für die folgenden anionischen Polymerisationen verwendet.

7.3.2.3 Anionische Polymerisation von Styrol mit TBDMS-geschütztem 3-Lithium-1-propanol und Endfunktionalisierung mit Bipyridin



In einen ausgeheizten 250 mL Stickstoffkolben werden 80 mL trockenes THF vorgelegt, auf -78 °C gekühlt (Aceton / Trockeneis Kältebad) und dann die Initiatorlösung zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung blassgelb. Zu der Reaktionslösung wird unter Rühren mit einer Einwegspritze unter Argon trockenes, entstabilisiertes Styrol zugegeben, dabei entsteht eine intensiv orange Färbung. Die Lösung wird anschließend 15 Minuten bei –78 °C gerührt. Dann wird unter Rühren Bipyridin zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung intensiv rot. Anschließend wird die Lösung aus dem Kältebad genommen und unter Rühren auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 10 Minuten wird die Lösung in 1 L Methanol eingegossen. Dabei entsteht ein gelber Niederschlag, der durch eine Filternutsche abgesaugt, mit Methanol

gewaschen, in eine 250 mL Schottflasche überführt und bei 40 °C und ca. 20 mbar im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet wird.

Versuch	Initiatorlösung	Styrol	Bipyridin
CL110920-01	6 mL	8 mL (7,28 g, 70 mmol)	2,82 g (18 mmol)
CL111124	12 mL	16 mL (14,56 g, 140 mmol)	5,64 g (36 mmol)
CL120217-01	6 mL	4 mL (3,64 g, 35 mmol)	2,82 g (18 mmol)
CL120217-02	12 mL	4 mL (3,64 g, 35 mmol)	5,64 g (36 mmol)

Tabelle 13: Ansatzgrößen der hergestellten Silyl geschützten, bipyridin endfunktionalisierten Polystyrole

Ausbeuten:

CL110920-01: 6,65 g = 91% d. Th.
 CL111124: 14,00 g = 96% d. Th.
 CL120217-01: 3,54 g = 97% d. Th.
 CL120217-02: 3.60 g = 98% d. Th.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ/ppm = - 0,09 (s, 6H, 2xCH₃); 0,87 (s, 9H, 3 x CH₃); 1,44 (bs, 2n H, n x CH₂), 1,87 (m, n+4 H, n x CH + 2CH₂); 3,45 (bs, 2H, CH₂); 6,60 (m, 2n H, Ar-H); 7,09 (m, 3n+3 H, Ar-H); 7,72 (m, 1H, Ar-H), 8,27 (m, 1H, Ar-H); 8,93 (m, 1H, Ar-H); 9,02 (m, 1H, Ar-H)

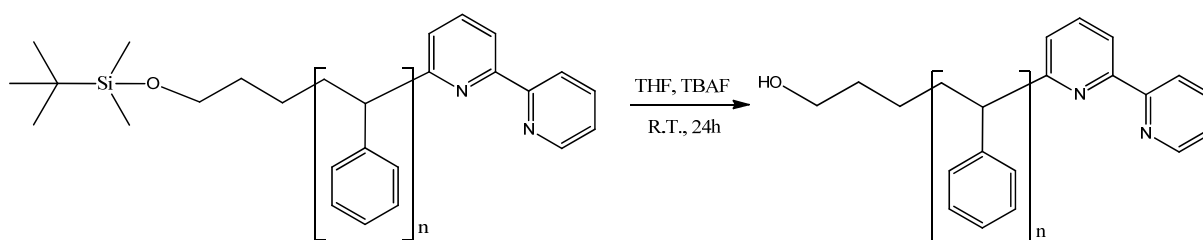
Via ¹H-NMR berechnete Molekulargewichte (durch Vergleich der Integrale der Silylschutzgruppe mit der Repetiereinheit):

CL110920-01: 10.100 g/mol
 CL111124: 12.400 g/mol
 CL120217-01: 5.400 g/mol
 CL120217-02: 4.200 g/mol

TGA (25-800 °C, 10 °C/min): CL110920-01: Einstufiger Abbau T_{5%} = 379 °C
 CL111124: Einstufiger Abbau T_{5%} = 381 °C
 CL120217-01: Einstufiger Abbau T_{5%} = 365 °C
 CL120217-02: Einstufiger Abbau T_{5%} = 368 °C

GPC (DMF-LiBr, PS-Kalib.): CL110920-01: Monomodal, Mn: 10.600 Da; D = 1,59
 CL111124: Monomodal, Mn: 14.700 Da; D = 1,44
 CL120217-01: Monomodal, Mn: 5.700 Da; D = 1,36
 CL120217-02: Monomodal, Mn: 4.400 Da; D = 1,26

7.3.2.4 Abspalten der TBDMS-Schutzgruppe von geschütztem α -Hydroxy- ω -Bipyridylpolystyrol



3 g silylgeschütztes α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol wird in einem 100 mL Rundkolben in 50 mL THF gelöst und mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) versetzt. Dabei entsteht eine intensiv gelbe Lösung. Die Lösung wird dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 500 mL Methanol eingegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag an Polymer wird durch eine Filternutsche abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 20 mbar über Nacht getrocknet.

Versuch	Eingesetztes Polymer	Menge an Polymer	Menge an TBAF
CL110926-01	CL110920-01	5,0 g (0,5 mmol, 1 Äq.)	2,25 g (8,6 mmol, 18 Äq.)
CL111128	CL111124	12,0 g (1,11 mmol, 1 Äq.)	2,25 g (8,6 mmol, 8 Äq.)
CL120227-01	CL120217-01	3,0 g (0,56 mmol, 1 Äq.)	1,35 g (5,2 mmol, 10 Äq.)
CL120227-02	CL120217-02	3,0 g (0,70 mmol, 1 Äq.)	2,70 g (10,3 mmol, 14 Äq.)

Tabelle 14: Ansatzgrößen der hergestellten α -Hydroxy- ω -bipyridin endfunktionalisierten Polystyrole

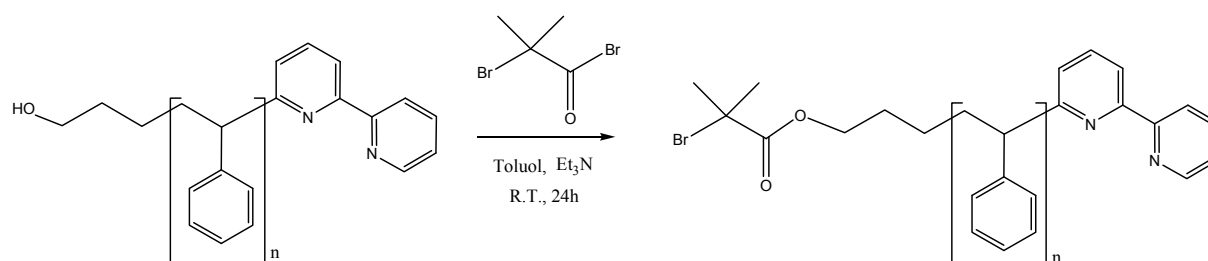
Ausbeuten: CL110926-01: 4,62 g = 92% d. Th
 CL111128-01: 11,62 g = 97% d. Th.
 CL120227-01: 2,70 g = 90% d. Th
 CL120227-02: 2,65 g = 88% d. Th

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1,36 (bs, 2n H, n x CH_2), 1,78 (m, n+4 H, n x CH + 2 CH_2); 3,35 (bs, 2H, CH_2); 6,51 (m, 2n H, Ar-H); 6,97 (m, 3n+3 H, Ar-H); 7,90 (m, 1H, Ar-H), 8,22 (m, 1H, Ar-H); 8,45 (m, 1H, Ar-H); 8,69 (m, 1H, Ar-H)

TGA (25-800 $^\circ\text{C}$, 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$): CL110926-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 375 $^\circ\text{C}$
 CL111128-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 382 $^\circ\text{C}$
 CL120227-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 387 $^\circ\text{C}$
 CL120227-02: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 385 $^\circ\text{C}$

GPC (DMF-LiBr, PS-Kalib.): CL110926-01: Monomodal, M_n : 11.300 Da; D = 1,53
 CL111128-01: Monomodal, M_n : 15.000 Da; D = 1,46
 CL120227-01: Monomodal, M_n : 7.500 Da; D = 1,24
 CL120227-02: Monomodal, M_n : 5.700 Da; D = 1,20

7.3.2.5 Darstellung von Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator (Bipy-PS) für die ATRP



In einen ausgeheizten 100 mL Stickstoffkolben wird 25 mL trockenes Toluol vorgelegt und 2,5 g α -Hydroxy- ω -bipyridylpolystyrol darin gelöst.

Dann werden mit einer 250 μL Spritze α -Bromisobutyrylbromid und trockenes Triethylamin zugegeben und die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein feiner, weißer Niederschlag an Triethylammoniumchlorid aus, der durch Zentrifugieren abgetrennt wird.

Die erhaltene klare Lösung wird aus der 10 fachen Menge an Methanol gefällt, dabei entsteht ein weißer Niederschlag der durch eine Filternutsche abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 20 mbar über Nacht getrocknet wird.

Versuch	Polymer	Eingesetzte Polymermenge	α -Bromisobutyryl-bromid	Triethylamin
CL111013	CL110926-01	2,0 g (0,2 mmol, 1 Äq.)	150 μL (276 mg, 1,2 mmol, 6 Äq.)	168 μL (221 mg, 1,2 mmol, 6 Äq.)
CL111130	CL111128-01	10,0 g (0,93 mmol, 1 Äq.)	1 mL (1,84 g, 8 mmol, 8 Äq.)	1,12 mL (0,808 g, 8 mmol, 8 Äq.)
CL120229-01	CL120227-01	2,5 g (0,47 mmol, 1 Äq.)	250 μL (460 mg, 2 mmol, 4 Äq.)	280 μL (202 mg, 2 mmol, 4 Äq.)
CL120229-02	CL120227-02	2,5 g (0,58 mmol, 1 Äq.)	250 μL (460 mg, 2 mmol, 4 Äq.)	280 μL (202 mg, 2 mmol, 4 Äq.)

Tabelle 15: Ansatzgrößen der hergestellten ω -bipyridin endfunktionalisierten Polystyrol Makroinitiatoren für die ATRP

Ausbeuten:

CL111013: 1,54 g = 77% d. Th.

CL111130: 9,95 g = 98% d. Th.

CL120229-01: 2,40 g = 96% d. Th.

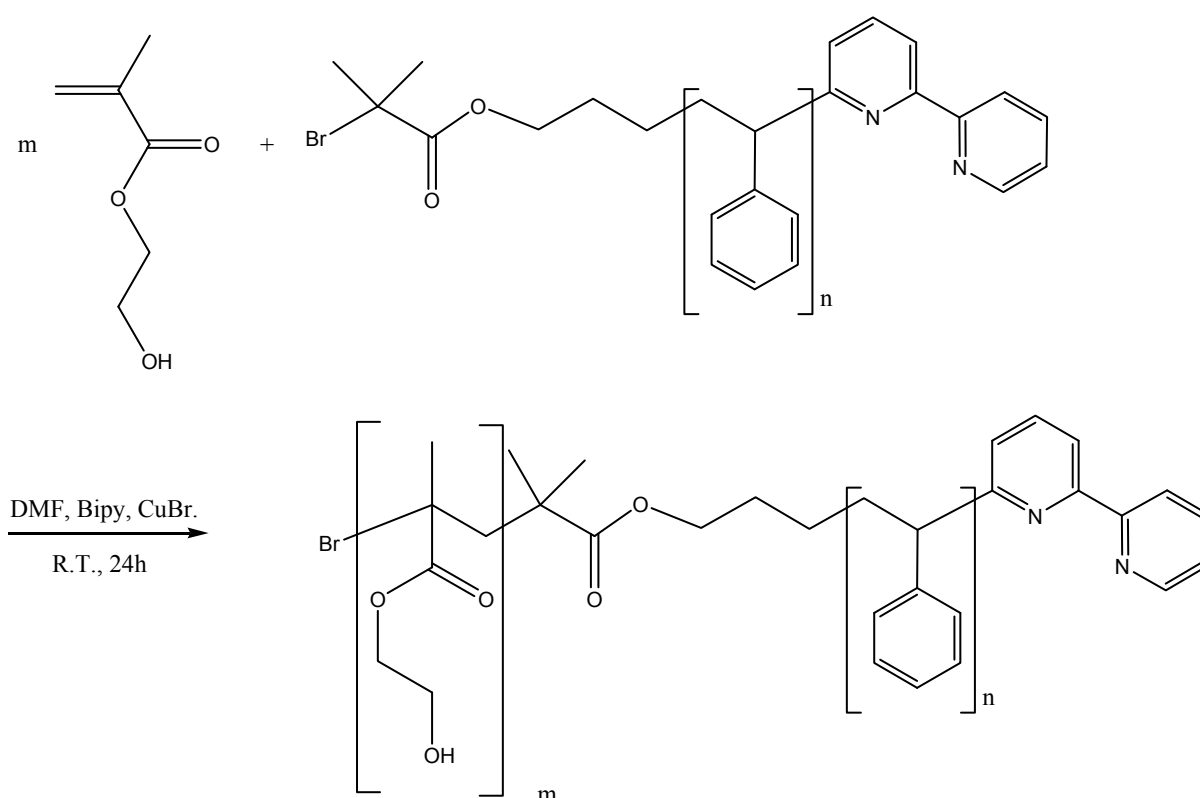
CL120229-02: 2,46 g = 98% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1,42 (bs, 2n H, n x CH_2), 1,84 (m, n+10 H, n x CH + 2 CH_2 + 2 CH_3); 4,01 (bs, 2H, CH_2); 6,59 (m, 2n H, Ar-H); 7,05 (m, 3n+3 H, Ar-H); 7,60 (m, 1H, Ar-H), 8,13 (m, 1H, Ar-H); 8,81 (m, 1H, Ar-H); 9,07 (m, 1H, Ar-H)

TGA (25-800 °C, 10 °C/min): CL111013: Einstufiger Abbau $T_{5\%} = 355\text{ °C}$
 CL111130: Einstufiger Abbau $T_{5\%} = 350\text{ °C}$
 CL120229-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%} = 344\text{ °C}$
 CL120229-02: Einstufiger Abbau $T_{5\%} = 344\text{ °C}$

GPC (DMF-LiBr, PS-Kalib.): CL111013: Monomodal, M_n : 13.400 Da; $D = 1,52$
 CL111130: Monomodal, M_n : 14.000 Da; $D = 1,51$
 CL120229-01: Monomodal, M_n : 6.900 Da; $D = 1,28$
 CL120229-02: Monomodal, M_n : 5.300 Da; $D = 1,24$

7.3.2.6 ATRP von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator



In einem 25 mL Stickstoffkolben werden 4 mL DMF und 1 mL (1,07 g, 8,22 mmol) Hydroxyethylmethacrylat vorgelegt. Dann werden 0,5 g Makroinitiator (CL111013, $M_n = 10.000\text{ g/mol}$, 0,05 mmol, 1 Äq.) und 15,6 mg (0,10 mmol, 2 Äq.) Bipyridin in der Reaktionsmischung gelöst und durch einen 4-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus

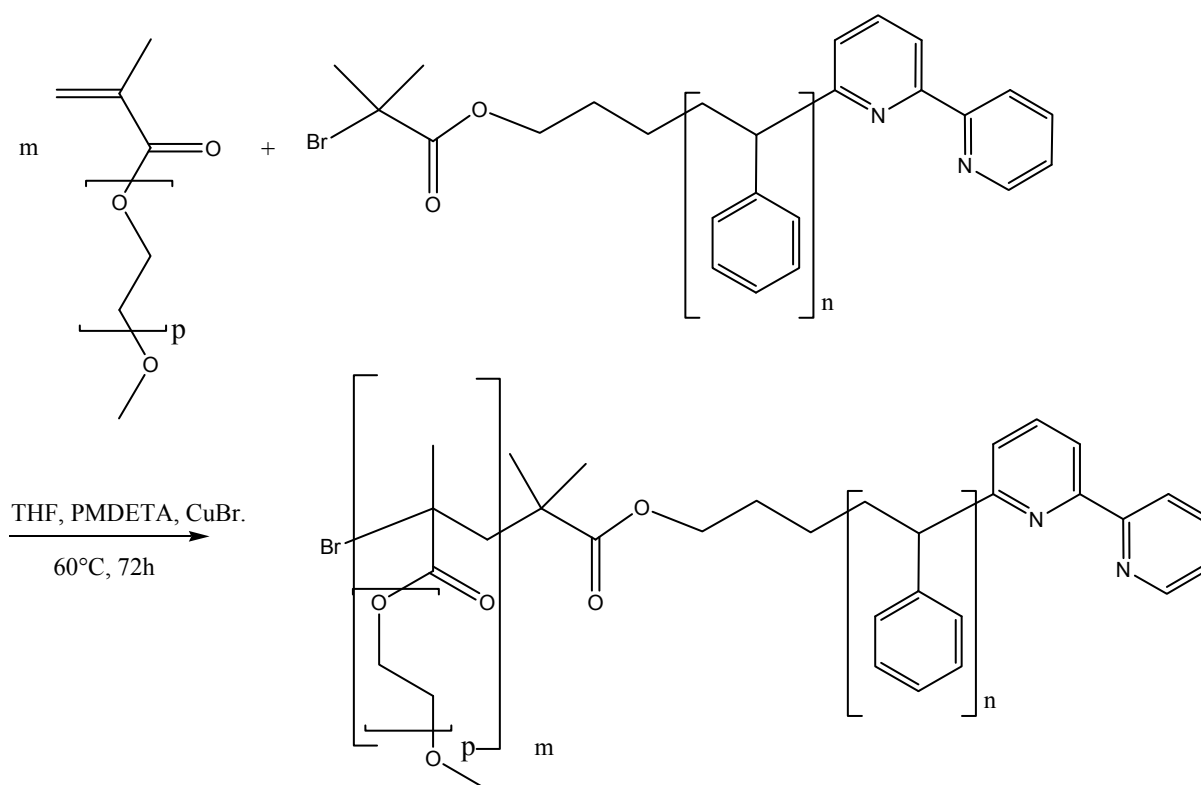
entgast. Dabei entsteht eine blassgelbe Lösung. Dann wird im Argongegenstrom 7,2 mg (0,05 mmol, 1 Äq.) Kupfer(I)bromid zugegeben. Dabei färbt sich die Lösung tief rot. Anschließend wird die erhaltene Lösung 48 h bei 20 °C im Wasserbad gerührt.

Die Lösung wird über neutralem Aluminiumoxid filtriert, und die Filtersäule mit 2 mL DMF gewaschen. Dabei wird eine blassgelbe Lösung erhalten die aus 100 mL kaltem Diethylether (Eisbad) gefällt wird. Es entsteht ein feiner weißer Niederschlag der durch Zentrifugieren abgetrennt und mit Diethylether gewaschen wird. Der erhaltene Niederschlag wird im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C über Nacht getrocknet.

Probenbezeichnung: CL101026

Ausbeute: 0,82 g = 52% d. Th.

7.3.2.7 ATRP von Oligo(ethylenglycol)methacrylat (OEGMA) mit Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol Makroinitiator



In einem ausgeheizten Stickstoffkolben wird Makroinitiator in trockenem THF gelöst. Danach werden mit einer Einwegspritze methoxyendfunktionalisiertes OEGMA

(Mn = 475 g/mol) in Argon Gegenstrom unter Rühren zugegeben und die erhaltene Lösung durch einen 3-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus entgast. Anschließend wird Kupfer(I)bromid und PMDETA in der Reaktionsmischung gelöst, die erhaltene Lösung auf 60 °C erhitzt und 72 h bei dieser Temperatur gerührt.

Die erhaltene grüne Lösung wird zum Entfernen des Kupferbromids durch eine Filtersäule aus neutralem Aluminiumoxid in einer Umkehrfritte filtriert und die entstandene blassgelbe Lösung aus der 10-fachen Menge kaltem Pentan gefällt. Dabei entsteht ein weißer Niederschlag der zum größten Teil an der Glaswandung klebt und zu einem kleinen Teil kolloidal in der Fällungslösung dispergiert bleibt und durch Zentrifugieren abgetrennt wird.

Der Niederschlag wird in THF gelöst, in einen 100 mL Spitzkolben überführt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltene, blassgelbe, klebrige, hochviskose Flüssigkeit im HV getrocknet.

Nach Ausbeutebestimmung und Analytik wurde vom Produkt zur Lagerung eine 10%ige Lösung in THF hergestellt um physikalische Vernetzung, welche die Löslichkeit negativ beeinflusst, zu verhindern.

Versuch	Polymer	Einges. Polymer- menge	Eingesetztes OEGMA	CuBr	PMDETA
CL120118-01	CL111130	0,50 g (36 µmol, 1 Äq.)	0,50 g (1,05 mmol, 29 Äq.)	7,3 mg (50 µmol, 1,4 Äq.)	10,4 µL (8,7 mg, 50 µmol, 1,4 Äq.)
CL120118-03	CL111130	0,50 g (36 µmol, 1 Äq.)	2,00 g (4,20 mmol, 117 Äq.)	7,3 mg (50 µmol, 1,4 Äq.)	10,4 µL (8,7 mg, 50 µmol, 1,4 Äq.)
CL120302-01	CL120229-01	0,50 g (93 µmol, 1 Äq.)	2,00 g (4,20 mmol, 45 Äq.)	14,4 mg (100 µmol, 1,1 Äq.)	20,8 µL (17,4 mg, 100 µmol, 1,1 Äq.)
CL120302-02	CL120229-01	0,50 g (116 µmol, 1 Äq.)	2,00 g (4,20 mmol, 36 Äq.)	14,4 mg (100 µmol, 0,9 Äq.)	20,8 µL (17,4 mg, 100 µmol, 0,9 Äq.)

Tabelle 16: Ansatzgrößen der hergestellten ω -bipyridin endfunktionalisierten Polystyrol-Poly(OEGMA) Blockcopolymere

Ausbeuten: CL120118-01: 0,85 g = 85% d. Th.
CL120118-03: 2,26 g = 90% d. Th.
CL120302-01: 2,28 g = 91% d. Th.
CL120302-02: 2,28 g = 92% d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0,87-1,00 (m, 3m H), 1,42 (bs, 2n H, n x CH_2),
1,84 (m, n+2m+10 H, n x CH + m x CH_2 + 2 CH_2 +
2 CH_3); 3,37 (s, 3m H, m x CH_3), 3,64 (m, 32m H, 16m

x

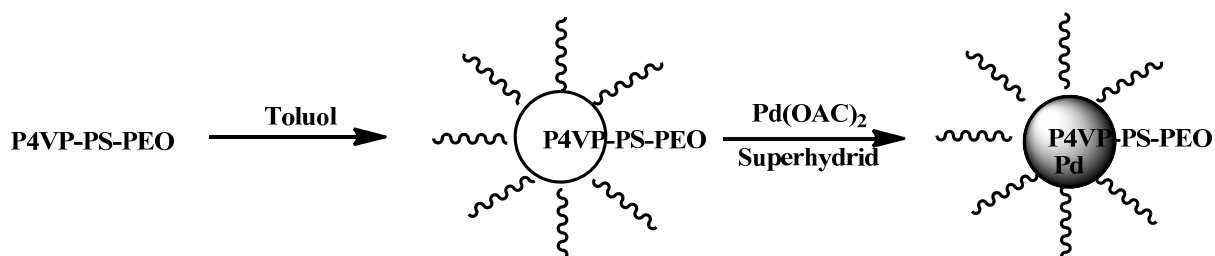
CH_2) 4,07 (bs, 2m+2H, m x CH_2 + CH_2); 6,57 (m, 2n H,
Ar-H); 7,04 (m, 3n+3 H, Ar-H); 7,68 (m, 1H, Ar-H), 8,12
(m, 1H, Ar-H); 8,81 (m, 1H, Ar-H); 9,07 (m, 1H, Ar-H)

TGA (25-800 °C, 10 °C/min): CL120118-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 338 °C
CL120118-03: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 325 °C
CL120302-01: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 334 °C
CL120302-02: Einstufiger Abbau $T_{5\%}$ = 330 °C

GPC (DMF-LiBr, PS-Kalib.): CL120118-01: Monomodal, Mn: 21.200 Da; D = 1,50
CL120118-03: Monomodal, Mn: 34.500 Da; D = 1,53
CL120302-01: Monomodal, Mn: 20.500 Da; D = 1,72
CL120302-02: Monomodal, Mn: 18.500 Da; D = 1,66

7.3.3 Darstellung von Palladiumnanopartikeln

7.3.3.1 Darstellung von Palladiumnanopartikeln in PEO-PS-P4VP Triblockcopolymerhülle



In einem ausgeheizten 50 mL Stickstoffkolben wird unter Argonatmosphäre in 20 mL trockenem Toluol 100 mg Poly(ethylenoxid)-Polystyrol-Poly-4-vinylpyridin Triblockcopolymer unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Dabei entsteht eine leicht trübe, durchscheinende Lösung. Zu der Lösung werden 15 mg (0,07 mmol, 0,25 Äq. bezogen auf 4-Vinylpyridin) Palladium(II)acetat gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur über Nacht (18 h) gelöst. Dabei entsteht eine blassgelbe Lösung. Zu der erhaltenen Lösung werden 0,4 mL (0,4 mmol, 5,7 Äq.) Superhydrid® Lösung (1 mol/L LiB(C₂H₅)₃H in THF) mit einer 1 mL Einwegspritze gegeben. Dabei färbt sich die Lösung sofort von gelb nach dunkelbraun.

Die erhaltene Dispersion ist stabil und zeigt auch nach mehreren Wochen keine Anzeichen der Entmischung.

Probenbezeichnung: CL101101

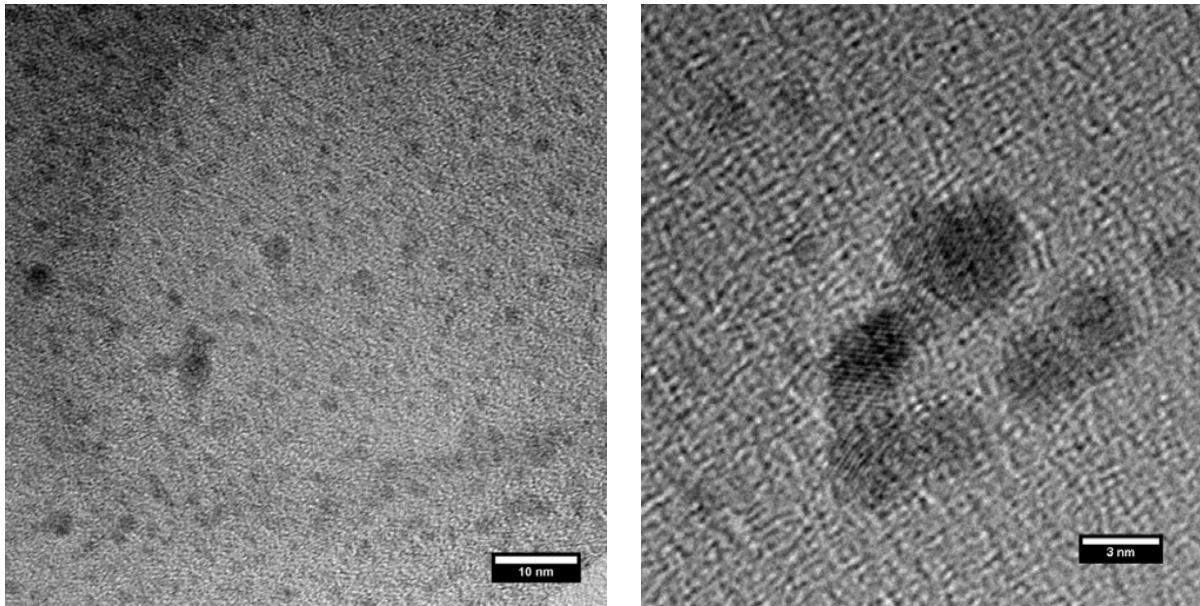
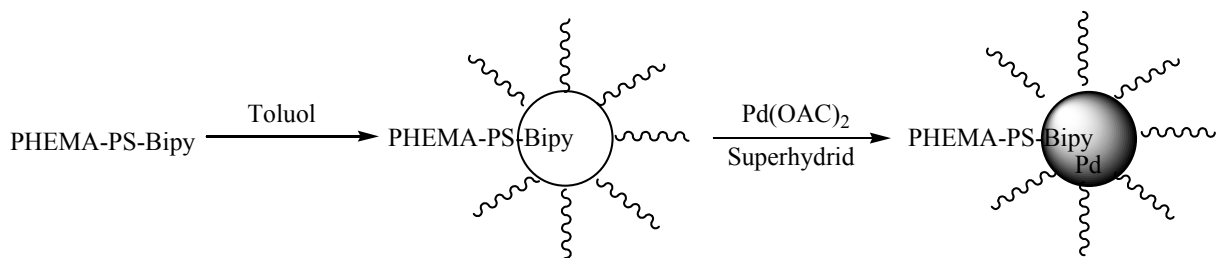


Abbildung 73: TEM Aufnahmen der Pd-Nanopartikel von Probe CL101101

7.3.3.2 Darstellung von Palladiumnanopartikeln in Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol-Poly(hydroxyethylmethacrylat) Diblockcopolymer



In einem ausgeheizten 25 mL Stickstoffkolben wird unter Argonatmosphäre unter Rühren in 10 mL trockenem Toluol 100 mg Bipyridyl endfunktionalisiertem PHEMA-PS-diblockcopolymer innerhalb von ca. 1 h gelöst. Zu der entstandenen, klaren Lösung werden 11 mg (0,04 mmol) Palladium(II)acetat gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur in 2 h gelöst, wobei eine blassgelbe Lösung erhalten wird. Zu der Lösung wird mit einer 1 mL Einwegspritze 100 μL (0,1 mmol, 2 Äq.) Superhydrid[®] Lösung (1 mol/L $\text{LiB(C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ in THF) gegeben. Dabei färbt sich die Lösung sofort von gelb nach schwarz.

Probenbezeichnung: CL111201

Bestimmung der katalytischen Aktivität der hergestellten Pd-Nanopartikeldispersion:

In einem 10 mL Rollrandglas werden einige Körnchen 2-Nitrophenol in 8 mL Methanol gelöst. Die blassgelbe Lösung wird mit einigen Tropfen 80%iger wässriger Hydrazinlösung versetzt. Die entstandene intensiv gelbe Lösung wird dann zu gleichen Teilen auf 2 Rollrandgläser aufgeteilt. Zu einer der beiden Proben wird ein Tropfen der Nanopartikellösung gegeben. Anschließend werden die Lösungen bei Raumtemperatur gerührt.

Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung mit Nanopartikeln während die Farbe der Vergleichsprobe erhalten bleibt.

Die erhaltenen Nanopartikel wurden Transmissionselektronenmikroskopisch untersucht.

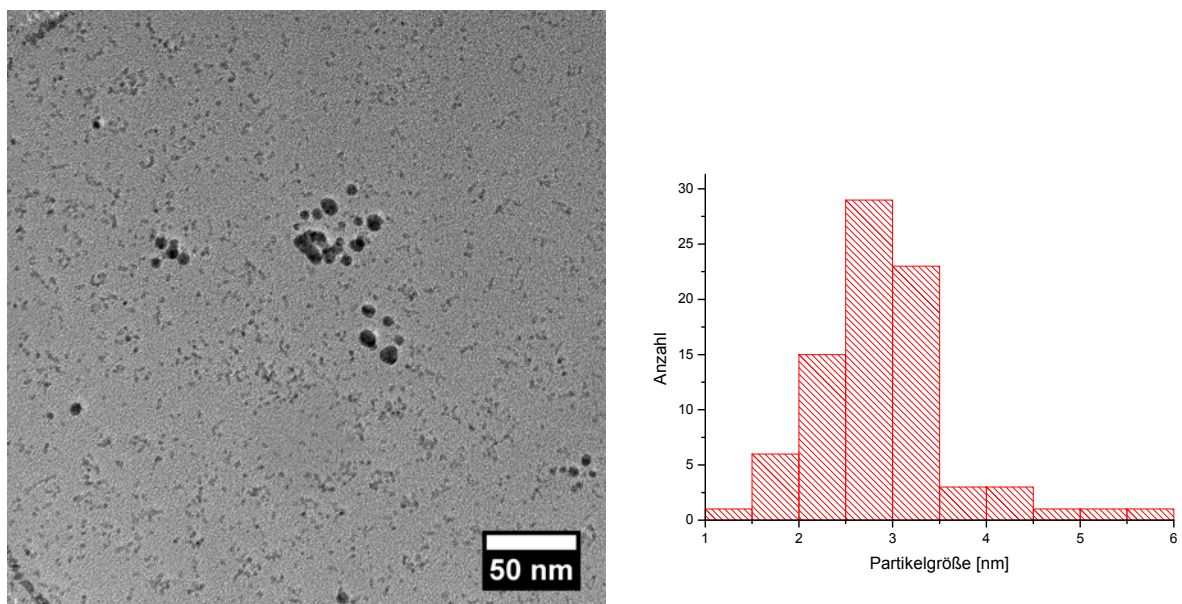


Abbildung 74: TEM Aufnahme von PHEMA-PS-Bipy stabilisierten Palladiumnanopartiken: Übersichtsaufnahme mit Histogramm zur Partikelgrößenverteilung

Die Größe der erhaltenen Palladiumnanopartikel wurde durch Messen der Partikeldurchmesser auf TEM Aufnahmen bestimmt und beträgt $2,9 \pm 0,7$ nm. Es sind außerdem einige wenige Aggregate mit Durchmessern von ca. 10 nm erkennbar.

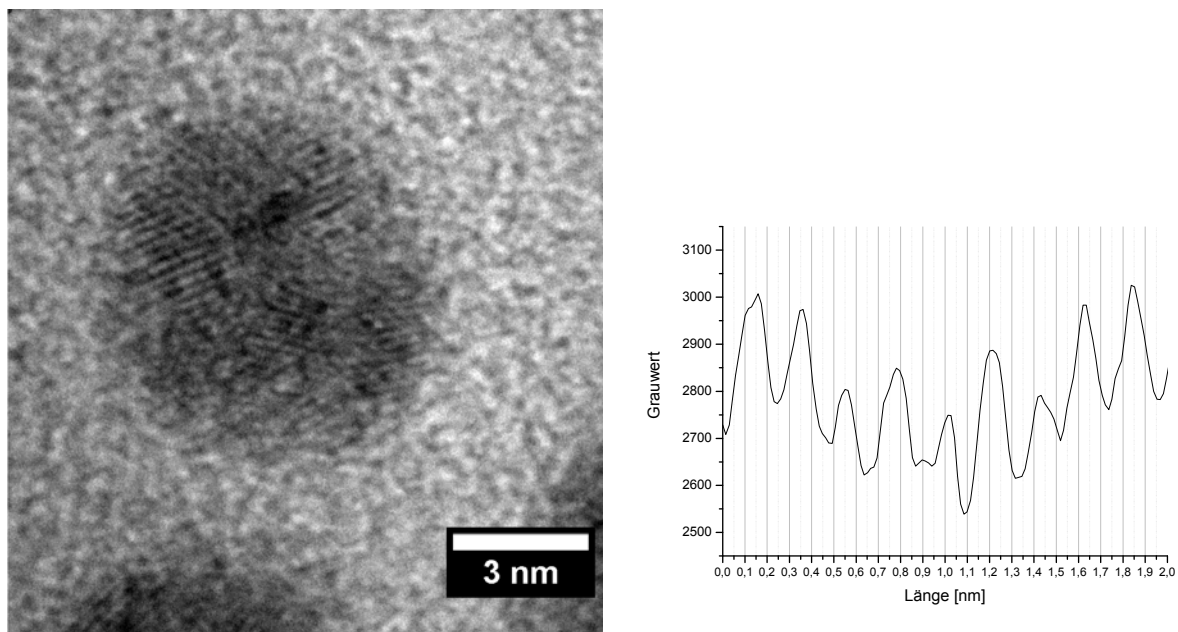
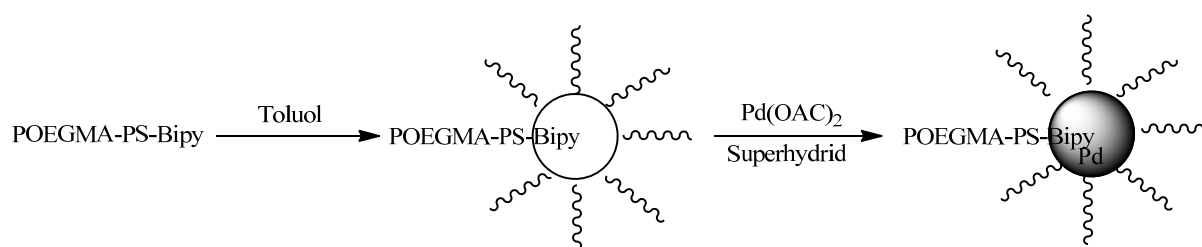


Abbildung 75: Hochauflösende TEM Aufnahme von PHEMA-PS-Bipy stabilisierten Palladiumnanopartikeln mit Graustufenplot orthogonal zu den Gitterebenen zur Bestimmung des Gitterabstandes.

Mit Hilfe von hochauflösenden TEM Aufnahmen konnte außerdem der Gitterabstand bestimmt werden. Dieser beträgt im in Abbildung 75 gezeigten Bild 2,2 Å was dem [111] Reflex des Palladiums entspricht (Lit.: 2,248 Å)^[65].

7.3.3.3 Darstellung von Palladiumnanopartikeln in Bipyridyl endfunktionalisiertem Polystyrol-Poly(oligo(ethylenglycol)-methacrylat) Diblockcopolymer



In einem ausgeheizten 50 mL N₂-Kolben werden unter Argonatmosphäre unter Rühren in 20 mL trockenem Toluol 200 mg Bipyridyl endfunktionalisiertes POEGMA-PS-diblockcopolymer innerhalb von ca. 1 h gelöst. Zu der entstandenen klaren Lösung wird Palladium(II)acetat gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur

innerhalb von 2 h gelöst, wobei eine blassgelbe Lösung entsteht. Zu der Lösung wird mit einer 1 mL Einwegspritze Superhydrid® Lösung (1 mol/L $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ in THF) gegeben. Dabei färbt sich die Lösung sofort von gelb nach schwarz.

Versuch	Einges. Polymer	Eingesetzte Polymer- menge	Menge an Palladiumacetat	Menge an Superhydrid®
CL120322 -01	CL120302- 01	200 mg (~7,5 µmol, 1 Äq.)	15 mg (66,8 µmol, 8,9 Äq.)	135 µL (135 µmol, 18 Äq.)
CL120322 -02	CL120302- 01	200 mg (~7,5 µmol, 1 Äq.)	30 mg (133,6 µmol, 17,8 Äq.)	270 µL (270 µmol, 36 Äq.)
CL120322 -03	CL120302- 01	200 mg (~7,5 µmol, 1 Äq.)	60 mg (267,2 µmol, 35,6 Äq.)	540 µL (540 µmol, 72 Äq.)

Tabelle 17: Ansatzgrößen der hergestellten Nanopartikeldispersionen

Beobachtung: Bei Versuch CL120322-03 zeigt sich sofort nach Zugabe von Superhydrid® die Bildung eines schwarzen Niederschlages. Bei Versuch CL120322-02 bildete sich nach einigen Minuten ebenfalls ein schwarzer Niederschlag. Versuch CL120322-01 blieb hingegen auch selbst nach Wochen eine homogene Dispersion, deshalb wurde im Folgenden mit diesem Ansatz weitergearbeitet.

Ein Teil der Lösung wird durch Eingießen der Partikeldispersion unter Rühren in die 10-fache Menge an kaltem Pentan ausgefällt. Dabei entsteht ein schwarzer, klebriger Niederschlag. Der erhaltene Niederschlag kann unter Beschallung im Ultraschallbad für 2-3 Stunden in Wasser zu einer klaren, braunen Dispersion dispergiert werden.

DLS (CL110322-01, Wasser, 25 °C):	Intensitätsmittel:	85,5 ± 39,1 nm
	Volumenmittel:	51,2 ± 20,3 nm
	Anzahlmittel:	39,1 ± 10,3 nm

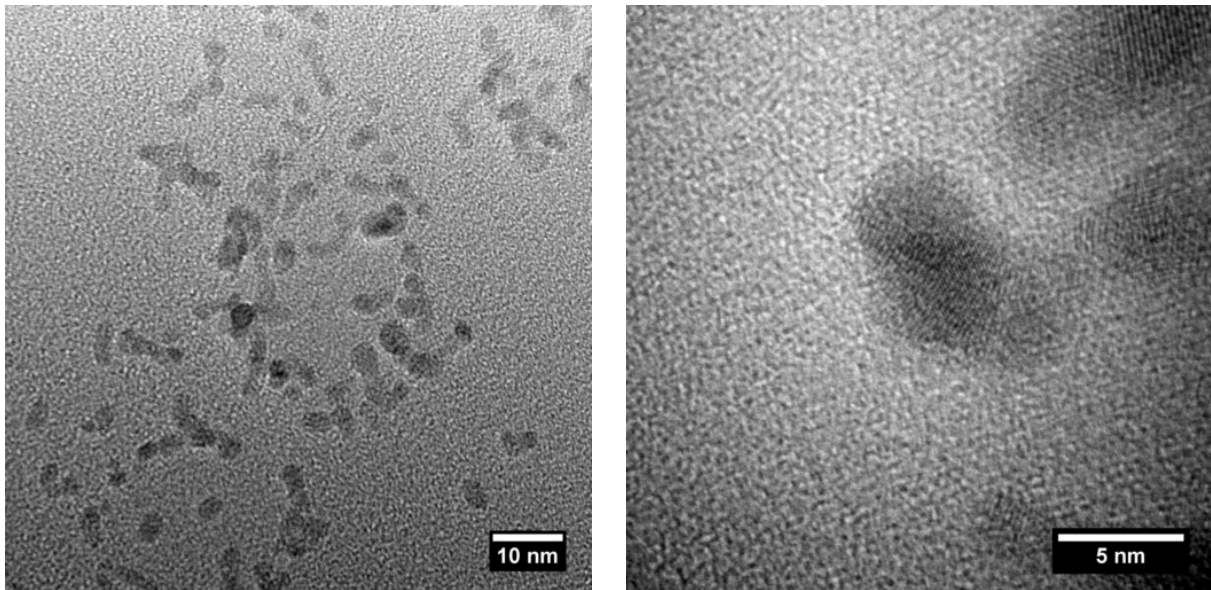


Abbildung 76: TEM Aufnahmen der Pd-Nanopartikel von CL110322-01

7.4 Palladiumkatalyse

7.4.1 Überprüfung der katalytischen Aktivität von Palladiumnanopartikeln anhand der Nitrophenolreduktion mit Hydrazin

Vorversuche:

Es werden einige Körnchen 2-Nitrophenol in ca. 20 mL Ethanol gelöst und mit einem großen Überschuss an Hydrazin versetzt, dabei entsteht eine intensiv gelbe Lösung. Dann wird diese Stammlösung auf mehrere Rollrandgläser verteilt und jeweils einige Tropfen der zu untersuchenden Nanopartikelstammlösung (bzw eine Spatelspitze Pd/C) zugegeben. Die Reaktionslösungen werden anschließend bei Raumtemperatur gerührt bis sie sich vollständig entfärbt haben. Alle Reaktionsmischungen entfärben sich innerhalb weniger Minuten bis hin zu einigen Stunden. Eine Referenzlösung ohne Palladiumkatalysator die in gleicher Weise behandelt wird zeigt auch nach mehreren Tagen keine Entfärbung.

Reaktionsverfolgung mit UV-Vis Spektroskopie:

2-Nitrophenolstammlösung

Zur Herstellung einer 0,01 mol/L Stammlösung werden 139 mg 2-Nitrophenol in 100 mL Ethanol gelöst.

Ansetzen der Reaktionslösung mit Palladiumnanopartikeln

Mit einer Mikroliterspritze werden 280 μ L der Palladiumnanopartikelstammlösung (Palladiumnanopartikel stabilisiert mit POEGMA-PS-Bipy, CL120322-01) entnommen (entspricht 0,1 mg Palladium) und durch Eintropfen in 3 mL kaltes Pentan ausgefällt. Nach Abdekantieren der Lösung wird der Niederschlag unter Rühren in 5 mL 2-Nitrophenolstammlösung aufgenommen.

Ansetzen der Reaktionslösung mit Palladium auf Aktivkohle

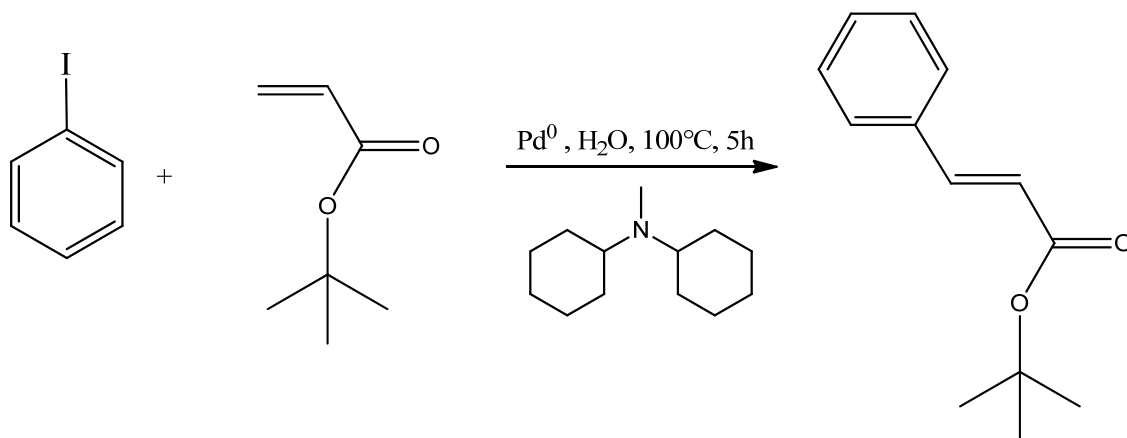
4 mg Palladium auf Aktivkohle (5% Palladium im Trockenanteil, stabilisiert mit 50% Wasser, entspricht 0,1 mg Palladium) werden unter Rühren in 5 mL 2-Nitrophenolstammlösung dispergiert.

Reaktionsverfolgung mit UV-Vis-Spektroskopie

Zu den Reaktionslösungen werden mit einer Mikroliterspritze jeweils 180 μ L (180 mg, 4,5 mmol, 90 Äq.) einer 80%igen, wässrigen Hydrazinlösung gegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird im Abstand von jeweils 15 min je 0,1 mL der Reaktionslösung entnommen, in einer Quarzglasküvette unter Rühren mit 1,9 mL Ethanol verdünnt und ein UV-Vis-Spektrum der verdünnten Lösung im Wellenlängenbereich zwischen 220 und 800 nm gemessen.

Die Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum bei 350 nm dessen Intensität im Reaktionsverlauf abnimmt (vgl. Abbildung 68, Abbildung 69, und Abbildung 70).

7.4.2 Palladiumnanopartikelkatalysierte Heck Reaktion von Iodbenzol und *tert*-Butylacrylat in Wasser



In einem 15 mL Schlenkrohr werden 3 μ mol (0,1mol%) Palladiumkatalysator in 3 mL dest. Wasser dispergiert und die erhaltene Dispersion durch einen 3-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus entgast. Dann werden 2 mmol (408 mg, 224 μ L) Iodbenzol, 3 mmol (387 mg, 438 μ L) *tert*-Butylacrylat und 3 mmol (642 μ L) Dicyclohexylmethylamin zugegeben und erneut durch einen 3-maligen Einfrier-Auftau-Zyklus entgast. Anschließend wird die Dispersion auf 100 °C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gerührt.

Palladiumkatalysatoren:

- 1.) Palladiumnanopartikel: 0,9 mL der Palladiumnanopartikel-Stammdispersion in Toluol (vgl. 7.3.3) werden frisch aus 9 mL Pentan gefällt und abzentrifugiert.
- 2.) Palladium auf Kohle: 12,7 mg Pd/C (5% Pd im Trockenanteil, 50% Wasser).

Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Emulsion zentrifugiert und die flüssige, organische Phase entnommen. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde diese ¹H-NMR-Spektroskopisch untersucht.

Zur Aufreinigung wird das erhaltene Produkt Säulenchromatographisch gereinigt.

Probenbezeichnung: CL120911

Umsatz (¹H-NMR):

- 1.) 44%
- 2.) 21%

8 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.wdr.de/tv/quarks/sendungsbeitraege/2011/1129/002_plastik.jsp
(03.01.2013)
- [2] <http://www.plasticseurope.de/Document/plastics-the-facts-2012-9894.aspx>
(03.01.2013)
- [3] Giljohann, D.; Seferos, D.; Daniel, W.; Massich, M.; Patel, P.; Mirkin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3280.
- [4] Hunt, L. B. *Gold Bulletin* **1976**, 9, 134.
- [5] Cassius, A., Hamburgii : Wolffus, **1685** (online verfügbar über <http://www.zvdd.de/dms/load/met/?PPN=urn%3Anbn%3Ade%3Absz%3A14-db-id2783103628>, 03.01.2013)
- [6] Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1857**, London.
- [7] Edwards, P.; Thomas, J. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5576.
- [8] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293.
- [9] Reimann, S. M.; Manninen, M. *Reviews of Modern Physics* **2002**, 74, 1283.
- [10] Marmur, A. *Langmuir* **2004**, 20, 3517.
- [11] Zhiguang, G.; Weimin, L.; Bao-Lian, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, 353, 335–355.
- [12] Jain, S. H.; Goossens, J. G. P.; Peters, G. W. M.; Duin, M. v.; Lemstra, P. J. *Soft Matter* **2008**, 4, 1848.
- [13] Bangs, L. B. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 1873.
- [14] Ichianagi, Y.; Shigeoka, D.; Hiroki, T.; Mashino, T.; Kimura, S.; Tomitaka, A.; Ueda, K.; Takemura, Y. *Thermochimica Acta* **2012**, 532, 123–126.
- [15] Cole, A. J.; Yang, V. C.; David, A. E.; *Trends in Biotechnology* **2011**, Vol. 29, No. 7, 323-332.
- [16] Rubio, E.; Almaral, J.; Ramirez-Bon, R.; Castaño, V.; Rodriguez V. *Optical Materials* **2005**, 27, 1266–1269.
- [17] H. A. Fadel, *Dissertation, TU Darmstadt* **2005**.
- [18] Byrne, J. A.; Fernandez-Ibañez, P. A.; Dunlop, P. S. M.; Alrousan, D. M. A.; Hamilton, J. W. J.; *International Journal of Photoenergy* **2011**, Article ID 798051, 12 pages.
- [19] Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *J. Comp. Mat.* **2006**, 40 (17), 1511-1575.
- [20] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
- [21] Kim, D.; Jang, D. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, (19), 8045-8049.
- [22] *Nanoscale Materials*, Liz-Marzan, L. M.; Kamat, P. V., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, **2003**.
- [23] Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. *Chem. Pap.* **2007**, 61 (3) 151-170.

-
- [24] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55-75.
- [25] Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P.; Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, (1), 27-36.
- [26] Aslam, M.; Fu, L.; Su, M.; Vijayamohanan, K.; Dravid, V. P. *J. Mat. Chem.* **2004**, 14, (12), 1795-1797.
- [27] Klingelhöfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10116-10120.
- [28] Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (51), 12890-12891.
- [29] Khanna, P. K.; Gokhale, R.; Subbarao, V. V. V. S.; Kasi-Vishwanath, A.; Das, B. K.; Satyanarayana, C. V. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, 92, 229–233.
- [30] Ershov B.G., Sukhov N.L., Janata E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6138-6142.
- [31] Schmid, G.; Corain, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081-3098.
- [32] Gittleman, J. I.; Abeles, B.; Bozowski S. *Phys. Rev. B* **1974**, 9, 3891–3897.
- [33] <http://www3.imperial.ac.uk/people/s.maier/research/plasmonicnanocavities> (14.01.2013)
- [34] Xiong, Y; Chen, J; Wiley, B; Xia, Y; Yin, Y; Li, Z. Y. *Nano Lett.*, **2005**, 5 (7), 1237-1242.
- [35] Chen, H.; Wie, G.; Ispas, A.; Hickey, S. G.; Eychemüller A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 21976–21981.
- [36] Nie, S; Emory, S. R. *Science* **1997**, 275, 1102–1106.
- [37] Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96 (11). 113002.
- [38] Bokern, S.; Getze, J.; Agarwal, S.; Greiner, A. *Polymer* **2011**, 52 (4), 912-920.
- [39] Kemal, L.; Jiang, X. C.; Wong, K.; Yu, A. B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (40), 15656-15664.
- [40] Nasir, S. M.; Nur, H. *Journal of Fundamental Sciences* **2008**, 4, 245-252.
- [41] Akamatsu, K.; Shimada, M.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Fujii, S.; Nakamura, Y. *Langmuir* **2010**, 26 (2), 1254-1259.
- [42] Robinson, I; Alexander, C; Tung, L. D.; Fernig, D. G.; Thanh J., N. T. K. *Magn. Magn. Mater.* **2009** (321), 1421–1423.
- [43] Sohn, B. H.; Seo, B. H. *Chem. Mat.* 2001, 13, (5), 1752-1757.
- [44] Henderson, I. M.; Hayward R. C. *Macromolecules* **2010**, 43, 3249–3255.
- [45] Bokern, S.; Volz K.; Agarwal, S.; Greiner, A. *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14 (8), 1041.
- [46] Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, Y. C. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 331-334.

-
- [47] Betancourt-Galindo, R.; CabreraMiranda, C.; Puente Urbina, B. A.; A. Castañeda-Facio, Sánchez-Valdés, S.; Mata Padilla, J.; García Cerda, L. A.; Perera, Y. A.; Rodríguez-Fernández O. S. *ISRN Nanotechnology*, **2012**, Article ID 186851.
- [48] Riedel, E. *Anorganische Chemie (5. Auflage)*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2002**.
- [49] Elschenbroich, C. *Organometallchemie (4. Auflage)*, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2003**.
- [50] N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 19, 866–867.
- [51] D. Milstein, J. K. Stille *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100 (11), 3636–3638.
- [52] Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagiwara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467.
- [53] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37 (14), 2320–2322.
- [54] Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, 44 (2), 581.
- [55] H. Doucet, J. C. Hierso, *Angewandte Chemie* **2007**, 119 (6), 850–888.
- [56] Mukhopadhyay, S.; Rothenberg, G.; Joshi, A.; Baidossi, M.; Sasson, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 348-354.
- [57] Bhattacharya, S.; Srivastava, A.; Sengupta, S. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 3557–3560.
- [58] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
- [59] Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, 30, 7697.
- [60] Tang, H.; Arulsamy, N.; Radosz, M.; Shen, Y.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16277.
- [61] Hill, T. S.; Mokotov, M. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1441-1442.
- [62] Meuler, A. J.; Mahanthappa, M. K.; Hillmyer, M. A.; Bates F. S. *Macromolecules* **2007**, 40, 760-762.
- [63] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie (2. Auflage)*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, **2005**.
- [64] DiLauro, A. M.; Seo, W.; Phillips S.T. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 7352–7358.
- [65] Stevens K.J., Ingham B., Toney M.F., Brown S.A., Lassesson A. *Current Applied Physics* **2008**, 8, 443–446

9 Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Andreas Greiner danken für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas, sowie die fachliche Unterstützung und die Anregungen die er mir in zahlreichen Gesprächen gegeben hat.

Herrn Prof. Dr. Wendorff danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und den damit verbundenen Aufwand.

Fabian Mitschang, Kathrin Bubel, Christian Heel und Dr. Stefan Bokern danke ich für die Durchführung von GPC-Messungen und Dr. Jan Seuring für seine Hilfe bei den DLS-Messungen. Bei Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper möchte ich mich für die technische Unterstützung bei der Durchführung von TEM-Messungen bedanken.

Für die Erstellung der Kryo-TEM Aufnahmen danke ich Herrn Dr. Markus Drechsler und dem Elektronenmikroskopielabor am Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen.

Meinen Vertiefungsstudenten Dominic Urban, Simone Korstian und Thorben Badur danke ich für ihren Einsatz und die gute Zusammenarbeit.

Meinen Laborkollegen Dr. Claudia Mattheis, Dr. Fei Chen, Martina Gerlach und Fan Ziyin möchte ich für das gute Arbeitsklima und die interessanten Diskussionen danken.

Ein großes Dankeschön geht an dieser Stelle an alle Mitglieder der Arbeitsgruppen Greiner und Agarwal für die Unterstützung und die stets gute Zusammenarbeit. Auch für die gute Arbeitsatmosphäre, die Diskussionen im Kaffeeraum und die vielfältigen Anregungen möchte ich mich bedanken.

Edith Schmidt und Rigobert Donner danke ich für ihren Einsatz in organisatorischen Angelegenheiten.

Christian Heel und Andreas Hedderich danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der System und Netzwerkadministration und allen EDV-Angelegenheiten.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken die mich während meiner ganzen Ausbildung unterstützt und gefördert haben, ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.